



FACULTEIT WETENSCHAPPEN
VAKGROEP ANALYTISCHE CHEMIE
Academiejaar 2001-2002

ELEKTROCHEMISCHE STUDIE VAN DE POLYVALENTE METAALIONEN BETROKKEN IN HET EMAILLEERPROCES

Joost De Strycker

Proefschrift voorgelegd tot het behalen van de graad van
Doctor in de Wetenschappen:
Scheikunde

Promotor : Prof. Dr. E. Temmerman

Bij het beëindigen van dit proefschrift wil ik iedereen bedanken die heeft bijgedragen tot de verwezenlijking ervan. In het bijzonder wens ik Prof. Dr. E. Temmerman, promotor van dit proefschrift, te bedanken voor de deskundige begeleiding en de voortdurende interesse. Ik dank tevens Dr. P. Westbroek voor de vele verrijkende discussies en creatieve ideeën. Daarnaast gaat mijn erkentelijkheid uit naar alle medewerkers van de onderzoeksgroep Elektrochemie voor de aangename samenwerking.

Dit onderzoek kwam tot stand in samenwerking met OCAS N.V. en Email-Brugge N.V. Ik dank Dr. Dipl.-Ing. F. Hörzenberger en ir. K. Lips voor hun deskundige en competente begeleiding.

Een speciaal dankwoord gaat uit naar Prof. Dr. C. Rüssel en alle medewerkers van het Otto-Schott-Institut für Glaschemie van de Friedrich-Schiller Universität (Jena, Duitsland). De stage en de vlotte en vriendelijke samenwerking waren van onschatbare waarde.

Tot slot ben ik het Fonds voor Wetenschappelijk Onderzoek-Vlaanderen zeer erkentelijk voor de financiële ondersteuning van dit doctoraatsonderzoek.

Inhoud

Algemene inleiding	1
Hoofdstuk 1 Email en glassmelten	5
1.1 Email	5
1.1.1 Definitie	5
1.1.2 Chemische samenstelling	6
1.1.3 Het emailleerprocédé	7
1.1.4 Hechting van het email	9
1.1.5 Emailleertechnologie	13
1.1.6 Kwaliteit van de emailaag	15
1.2 Glas	15
1.2.1 Definitie en eigenschappen	15
1.2.2 Structuur van glas	17
1.3 Glassmelten	20
1.3.1 Elektrisch geleidingsvermogen	20
1.3.2 Zuurstof in glassmelten	21
1.3.3 Basiciteit	22
Hoofdstuk 2 Elektrochemische analysetechnieken	25
2.1 Voltammetrie met lineaire en cyclische potentiaalvariatie	26
2.2 Vierkantsgolfvoltammetrie	30
2.2.1 Kwalitatieve behandeling	33
2.2.2 Kwantitatieve behandeling	36
2.3 Steady-state voltammetrie	39
2.4 Chronoamperometrie	42

Hoofdstuk 3 Ontwerp van de experimentele opstelling	45
3.1 Inleiding	45
3.2 De oven	46
3.3 De elektroden	51
3.3.1 De referentie-elektrode	51
3.3.1.1 Mogelijke types in glassmelten	51
3.3.1.2 De aangewende configuratie	54
3.3.2 De werkelektrode	57
3.3.3 De tegenelektrode	60
3.4 De elektrochemische cel.	60
3.5 De totale experimentele opstelling	62
3.6 Meetapparatuur	64
Hoofdstuk 4 Karakterisering van het basisemail	67
4.1 Inleiding	67
4.2 Samenstelling en bereiding van de gebruikte emails	68
4.3 De dichtheid van de gebruikte emails	71
4.4 De temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit	73
4.5 Het elektrisch geleidingsvermogen	76
4.6 Elektroactiviteit van het basisemail	77
Hoofdstuk 5 Voltammetrisch gedrag van ijzer	83
5.1 Inleiding	83
5.2 Non-steady-state condities	85
5.2.1 Voltammetrisch gedrag	85
5.2.2 Studie van de reversibiliteit	94
5.2.3 Kwantitatieve bepaling	102
5.3 Steady-state voorwaarden	108
5.3.1 Uittesten van de configuratie	109
5.3.2 Kwantitatieve bepaling	115
5.4 Besluit	119
Hoofdstuk 6 Voltammetrisch gedrag van nikkel	121
6.1 Inleiding	121
6.2 Kwalitatieve beschrijving	123
6.3 Kwantitatieve analyse	132
6.3.1 Non-steady-state methoden	132

6.3.2	Steady-state techniek	136
6.4	Besluit	139
Hoofdstuk 7 Voltammetrisch gedrag van kobalt		143
7.1	Inleiding	143
7.2	Voltammetrisch gedrag	145
7.3	Kwantitatieve analyse	153
7.3.1	Non-steady-state voorwaarden	153
7.3.2	Steady-state voorwaarden	157
7.4	Besluit	160
Hoofdstuk 8 Ijzer en nikkel simultaan aanwezig		163
8.1	Inleiding	163
8.2	Voltammetrisch gedrag en analyse	164
8.3	Besluit	174
Hoofdstuk 9 Samenvatting en besluit		177
Chapter 10 Summary and conclusions		183
Literatuurlijst		189
Appendix I		199
Appendix II		201

Algemene inleiding

Email (Eng. : vitreous enamel [1]) is sinds enkele tientallen jaren niet meer weg te denken uit het dagelijks leven en uit vele industriële productieprocessen. Het is de vaak kleurrijke laag op gebruiksvoorwerpen zoals bad- en douchekuipen, kookpotten, braadpannen, afwasbakken, koelkasten, ovens, waterverwarmers, vele onderdelen van kachels, fornuizen, was- en vaatwasmachines, ... Andere toepassingen zijn verkeers- en aanduidingsborden, panelen voor gevelbekleding en onderdelen (pijpen, opslagtanks) van industriële installaties.

Uit deze voorbeelden blijkt duidelijk dat het belangrijkste doel van het emailleren (= bekleden met een emailaag) het bieden van een oppervlakbescherming is. In vergelijking met andere oppervlakbeschermingstechnieken (lakken, verven, ...) heeft email talrijke voordelen zoals : weerstand tegen chemische stoffen (b.v. wasmiddelen) en hoge temperaturen, zeer goede krasvastheid, een permanente (= niet verblekende) kleur, aantrekkelijk uitzicht, gemakkelijke reiniging, weinig absorptie van geuren, het feit dat het zeer weinig micro-organismen vasthoudt,...

Email is een speciaal soort silicaatglas dat door de aanwezigheid van bepaalde oxiden (= hecht oxiden) kan gehecht worden op verschillende substraten en zo bescherming kan bieden. In bovengenoemde voorbeelden gaat het vooral om hechting op plaatstaal en gietijzer maar ook hechting op aluminium, koper, ... is mogelijk. De eigenlijke hechting grijpt plaats tijdens het inbrandproces waarbij het glas gesmolten wordt. De reacties die tijdens de inbrand plaatsgrijpen aan het grensvlak substraat/email zijn hoofdzakelijk van elektrochemische aard. Een studie van deze reacties met behulp van elektrochemische analysemethoden ligt dan ook voor de hand. Nog maar weinig fundamenteel onderzoek werd verricht naar de processen die

plaatsgrijpen tijdens de inbrand. Het emailleren steunt dus hoofdzakelijk op empirie. Fundamenteel inzicht zal duidelijk een groot praktisch belang hebben voor deze sector.

Het doel van dit werk is het verschaffen van een beter inzicht in een kritische stap van het emaillierproces, namelijk de inbrand. Een fundamenteel elektrochemische basiskennis omtrent de reacties die de polyvalente metaalionen betrokken in het hechtingsproces van email op staal kunnen ondergaan tijdens de inbrand, ontbreekt. De sleutelementen tijdens dit hechtingsproces zijn ijzer en nikkel of kobalt. In dit werk worden de polyvalente ionen van deze elementen bestudeerd met behulp van elektrochemische analysemethoden onder experimentele omstandigheden die de condities tijdens de inbrand in belangrijke mate simuleren.

Zoals uit hoofdstukdeel 1.1.4 zal blijken, zijn de experimentele condities waaronder de hechting van email op staalplaat plaatsgrijpt, tamelijk gecompliceerd. De redoxreacties spelen zich af in een viskeuze silicaatsmelt van maximaal 100 μm dik bij 1000 tot 1500 K in een oxiderende atmosfeer. De combinatie van de dunne-laagconfiguratie met de relatief hoge temperaturen wordt voor een eerste fundamenteel onderzoek in dit domein te ingewikkeld bevonden. Het is immers een veel gebruikte strategie in wetenschappelijk onderzoek om vanuit een eenvoudiger systeem te proberen meer te weten te komen over een meer ingewikkeld systeem.

Voor dit onderzoek wordt geopteerd om over te gaan op een configuratie waarbij voldaan is aan de voorwaarden van semi-oneindige lineaire diffusie. Dit brengt niet alleen technisch enorme vereenvoudigingen mee maar ook in de elektrochemische beschrijving van het systeem waar factoren als uitputting van elektroactieve species buiten beschouwing kunnen gelaten worden.

Ondanks het feit dat reeds meer dan een halve eeuw [2-4] elektrochemische metingen in silicaatsmelten doorgevoerd worden en dat overgegaan wordt naar een configuratie met semi-oneindige lineaire diffusie, is het onderzoek naar de ontwikkeling en optimalisatie van de experimentele opstelling geen sinecure. Dit vooral omdat hoge eisen gesteld worden aan de meetresultaten (ruisvrij, hoge reproduceerbaarheid, ...) en voor het eerst een roterende schijfelektrode ontwikkeld wordt voor dit milieu.

Naast de elektrochemische karakterisering van de polyvalente ionen van ijzer, nikkel en kobalt onder emailleercondities worden ook elektrochemische bepalingsmethoden beoogd voor deze systemen afzonderlijk en in combinatie. In eerste instantie wordt het voltammetrisch gedrag van het polyvalente ijzer, nikkel en kobalt bestudeerd met behulp van non-steady-state technieken. Deze technieken laten een grondige analyse van het gedrag van deze elementen in gesmolten email toe en vormen tegelijk een degelijk referentiepunt om de metingen met de roterende schijfelektrode aan te vatten en de bekomen data te interpreteren. Zowel voor karakterisering als voor bepaling blijkt een roterende schijfelektrodeconfiguratie een efficiënte techniek in waterig milieu. Deze configuratie geeft immers aanleiding tot een hydrodynamische steady-state toestand waarvoor relatief eenvoudige theoretische vergelijkingen gelden. Voor een gesmolten silicaatmilieu werd een dergelijke configuratie tot op heden nog niet ontwikkeld en getest. Dit vormt een uitdaging zowel op technisch als fundamenteel vlak.

Tijdens de ontwikkelingsfase van de roterende schijfelektrodeconfiguratie staat vooral de viscositeitsvariatie van de silicaatsmelt in functie van de temperatuur centraal. Een dergelijke studie was nodig om de gebruikte materialen en apparatuur te kunnen afstemmen op het beoogde temperatuurinterval van 1000 tot 1500 K waarbij de eigenlijke metingen uitgevoerd zullen worden. Op fundamenteel vlak ligt de uitdaging in het bereiken van een hydrodynamische steady-state in een milieu dat sterk viskeus is en daaraan gekoppeld in het uittesten of de theoretische uitdrukkingen voor een hydrodynamische steady-state geldig blijven.

In waterig milieu laat een roterende schijfelektrodeconfiguratie toe om op eenvoudige wijze diffusiecoëfficiënten van opgeloste elektroactieve ionen en verhoudingen van componentconcentraties van redoxkoppels te bepalen. In gesmolten glasfasen bestaat een grote interesse voor deze twee parameters. Deze hebben immers een groot belang bij de karakterisering en structuurbepaling van glasachtige materialen. Het belang van de ontwikkeling van een roterende schijfelektrode voor gesmolten silicaatglasfasen reikt dan ook verder dan het in dit werk voorgestelde project. Deze configuratie zal algemeen toegepast kunnen worden in elektrochemisch onderzoek in gesmolten silicaatglas.

Tot slot kunnen de steady-state signalen bereikt met een roterende schijfelektrode ook nog van belang zijn voor een aantal praktische toepassingen in bijvoorbeeld de continue en on-line

bepaling van polyvalente metaalionen tijdens glasproductieprocessen. Hier kan de roterende schijfelektrode de basis vormen voor de ontwikkeling van sensoren voor de automatische controle en regeling van de concentratie van verschillende polyvalente metaalionen tijdens glasproductieprocessen.

Hoofdstuk 1

Email en glassmelten

1.1 Email

Het emaileren van gietijzer en later van staal met het oog op het beschermen en afschermen van deze oppervlakken is een relatief recente ontwikkeling in de emailleersector. Emaileren is een techniek die reeds vóór het begin van onze tijdrekening gebruikt werd voor het verfraaien van allerlei kunstvoorwerpen. Veel juwelen werden op deze manier van prachtige kleuren voorzien. Het waren vooral edele metalen (zilver, koper, goud, ...) en keramische materialen die bekleed werden. Toen in het begin van vorige eeuw technieken werden ontwikkeld om gietijzer te emaileren en andere eigenschappen van email aan het licht kwamen zoals krasbestendigheid, kleurvastheid en weerstand tegen corrosie, chemische stoffen en hoge temperaturen, vormde de oude kunstvorm zich om tot een moderne **oppervlakbeschermingstechniek**.

1.1.1 Definitie

Voor email bestaan genormaliseerde definities. Volgens de Nederlandse norm NEN 2701 [5] wordt email omschreven als: *“Een door smelten of fritten¹ ontstane glasachtige massa met een anorganische, in hoofdzaak oxidische samenstelling die in één of meer lagen, met verschillende toevoegingen, op voorwerpen uit metaal of glas vervaardigd, bij temperaturen boven 450 °C kan worden gesmolten of reeds is gesmolten.”*

¹ Fritten is niet geheel samensmelten. Deze procedure gaat echter wel verder dan sinteren.

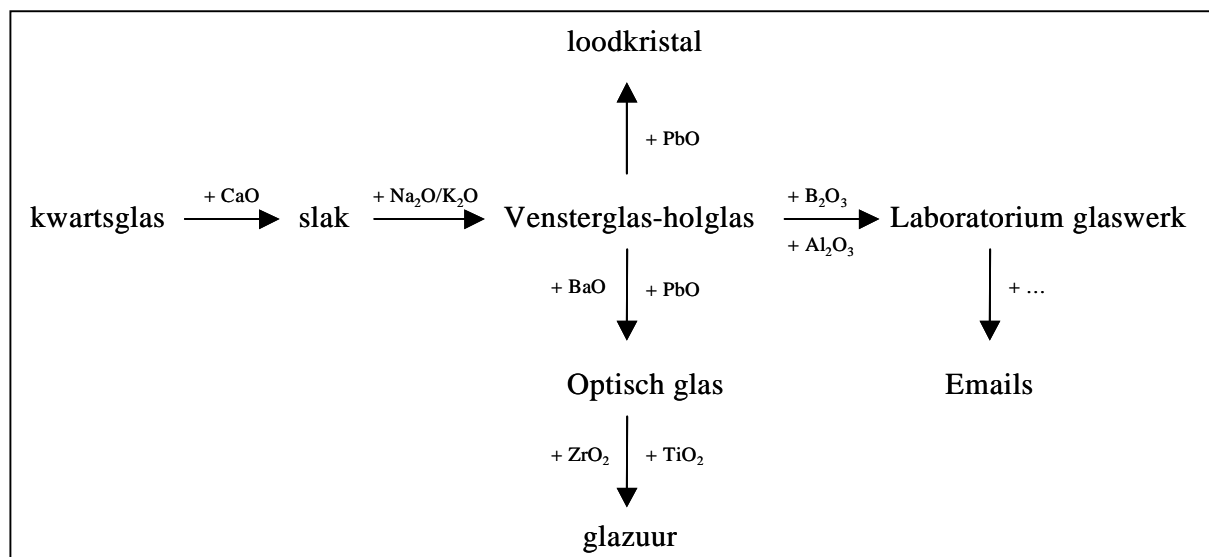
Email is dus een speciaal soort glas, met oxiden als hoofdbestanddelen en dat normaal aangebracht wordt op een metalen of glazen ondergrond. Met emailleren wordt dan het aanbrengen van een emailaag op die ondergrond bedoeld.

1.1.2 Chemische samenstelling

De **samenstelling** van de huidige emailsoorten wordt bepaald door de toepassing waarvoor deze specifiek zullen gebruikt worden [6]. Deze samenstelling bepaalt de mechanische, thermische en chemische eigenschappen van het email. Het email heeft immers naast een **verfraaiende** ook een **oppervlakbeschermende** rol. Bovendien wordt de samenstelling ook bepaald door het **substraatmateriaal** (plaatstaal, aluminium, gietijzer, roestvast staal, koper, ...) waarop het email zal aangewend worden.

De hoofdbestanddelen van email zijn: siliciumdioxide (40-50 %), alkali- en aardalkalioxiden (10-20 %), aluminium- en booroxiden (20-30 %). Door toevoegen van specifieke oxiden zoals hecht oxiden (NiO , CoO : 2-3% voor een goede hechting op het staal) en door wijziging van de relatieve hoeveelheden worden emailagen met de gewenste eigenschappen (hechtlaag, kleurlaag, zuurbestendige laag) bekomen. Zelfs de eenvoudigste emails bevatten minstens 10 verschillende oxiden. Enkele samenstellingen van emails voor welbepaalde doeleinden zijn weergegeven in Appendix I [7].

De samenstelling van emails is over het algemeen veel ingewikkelder dan die van glas of glazuur (bij gebruik van een keramisch substraat). Aan de hand van figuur 1.1 [8] wordt de relatie qua samenstelling tussen een glas en een email duidelijk. Zelfs de meer ingewikkelde glassoorten bevatten hooguit 7 componenten. Kwartsglas bestaat uit zuiver SiO_2 . Het gewone vensterglas bevat slechts 3 componenten (SiO_2 , CaO en Na_2O). Door toevoegen van meer componenten in geschikte hoeveelheden kunnen bepaalde eigenschappen verkregen worden. Enkele eenvoudige voorbeelden volgen ook uit figuur 1.1. Toevoegen van b.v. B_2O_3 zorgt voor een vermindering van de uitzettingscoëfficiënt, wat het glas beter bestand maakt tegen temperatuurschokken. Toevoegen van Al_2O_3 zorgt o.a. voor een vermindering van de brosheid. Verhogen van de lichtbrekingsindex kan door toevoegen van PbO .



Figuur 1.1 Typische bestanddelen van verschillende glassoorten [8].

1.1.3 Het emailleerprocédé

Verschillende emailleerprocédés [9] zijn doorheen de jaren ontwikkeld geworden. In deze procédés komen telkens een vijftal basisstappen voor om uitgaande van oxiden of meer algemeen grondstoffen te komen tot een goed hechtende email laag op staal. Hieronder worden deze basisstappen kort beschreven. Op de details van elk procédé zal niet verder ingegaan worden gezien deze niet relevant zijn voor dit werk.

In een eerste stap worden emailvlokken (Eng. : flakes) of emailfrit bereid uit een smelt van oxiden. De grondstoffen [10] die deze oxiden leveren zijn vooral borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), veldspaat (o.a. KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ...), kwarts (SiO_2), soda (Na_2CO_3), fluorhoudende verbindingen, ... Deze bestanddelen worden in de vereiste verhouding gemengd en dan gesmolten bij 1400-1700 K. Ofwel wordt de smelt dan uitgegoten in water en worden korrels bekomen, **emailfrit** genoemd. Ofwel wordt de smelt afgeschrikt tussen twee gekoelde rollen en wordt de bekomen emailband gebroken tot **emailvlokken** [11].

In een tweede stap worden deze vlokken of frit omgezet in een vorm die toelaat het email efficiënt aan te brengen op het substraat, b.v. plaatstaal. Dit gebeurt door de frit of de vlokken te malen tot een fijn poeder. Naargelang de gebruikte techniek van aanbrengen op het substraat kan dit malen droog of nat gebeuren, wat respectievelijk leidt tot poederemail of emailslib. In het laatste geval dient het water enkel als medium om de applicatie te

vergemakkelijken. Hierbij bevindt het email zich in suspensie. Daarnaast worden in deze stap ook stoffen zoals kwarts, veldspaat en klei die de inbrand vergemakkelijken, bijgemengd [12].

Vooraleer kan overgegaan worden tot de eigenlijke applicatie dient eerst het substraat voorbehandeld te worden. Deze stap dient om smeermiddelen, roest en andere stoffen die zich tijdens het productieproces van het substraat op het oppervlak hebben opgehoopt, te verwijderen en om het oppervlak te activeren voor de inbrand. Naargelang het specifieke emailleerprocédé kan het aantal en de volgorde van de deelstappen variëren maar globaal komen vijf soorten deelstappen voor, namelijk ontvetten bij verhoogde temperatuur, koud/warm spoelen, beitsen, neutraliseren en drogen. Enkele voorbeelden van voorbehandelingsprocedures voor verschillende specifieke emailleerprocédés zijn weergegeven in Appendix II [13-15].

In een volgende stap kan het email dan aangebracht worden op het substraat. Dit kan via verschillende technieken. Globaal kunnen deze technieken in twee klassen [16] onderverdeeld worden naargelang nat gemalen wordt, de emailslibtechnieken, of droog, de poederemailtechnieken. De emailslibtechnieken kunnen in vijf categorieën opgedeeld worden. Hierbij zijn vooral de vorm en de afmeting van het te bekleden voorwerp bepalend. De eenvoudigste emailslibtechnieken zijn het **dompelen** en het **opdragen**. Het voorwerp dat men wil emaileren wordt gewoon ondergedompeld in een bad met emailslib. Bij het opdragen wordt wel een extra draaibeweging uitgevoerd met het voorwerp om het email gelijkmatiger over het oppervlak te verdelen. In een derde techniek, het **spuiten**, wordt het emailslib met lucht verneveld en zo aangebracht. De twee laatste emailslibtechnieken, **ETE (Elektro-Tauch Emaillierung)** [17] en **vacuümemailleren**, worden aangewend bij voorwerpen met ingewikkelde vorm. Bij ETE zorgt elektroforese voor verdeling van het email over het oppervlak. Emaildeeltjes kunnen negatief geladen worden tegenover water en bewegen naar het positief geladen voorwerp. Het water beweegt in de tegenovergestelde richting. Vacuümemailleren wordt vooral toegepast voor het emaileren van de binnenzijden van holle voorwerpen zoals waterverwarmers. Bij het poederemail is er één belangrijke techniek, **PUESTA (Pulver elektrostatische Auftrag)**. Hierbij wordt het poeder elektrostatisch op het voorwerp gespoten.

Als het email als emailslib wordt aangebracht dient het eerst te worden gedroogd met warme lucht in een droger bij een temperatuur tussen de 333 en de 393 K vooraleer het in te branden.

Hierdoor wordt het watergehalte sterk gereduceerd, wat nodig is om niet te veel waterdamp te doen ontstaan in de inbrandovenatmosfeer. Anderzijds moet het drogen voldoende snel gebeuren om geen verontreiniging van de email laag en corroderen (“roesten”) van het basismetaal te krijgen.

De uiteindelijke hechting van het email aan het substraat gebeurt tijdens het inbranden [18]. Hierbij grijpen immers de verschillende hechtingsreacties plaats. Het inbrandproces bestaat erin het voorwerp met email laag relatief snel, dit is in een tweetal minuten, bij een temperatuur tussen 1073 en 1133 K te brengen, het een drietal minuten op deze temperatuur te houden en het vervolgens snel af te koelen. De precieze inbrandtemperatuur hangt af van zowel het substraat als het soort email. Niet alleen de temperatuur maar ook de tijd van het inbranden en de snelheid van opwarmen hebben een invloed op de reacties en dus op de uiteindelijk bereikte hechting. Het verloop van de hechtingsreacties wordt in volgende paragraaf gedetailleerd besproken.

1.1.4 Hechting van het email

Bij het inbrandproces kunnen duidelijk twee fasen [19] onderscheiden worden. Tijdens de eerste fase is de temperatuur beneden het verwekingpunt van het email (723 - 823 K) gelegen en zijn alle plaatsgrijpende reacties **onafhankelijk** van de chemische samenstelling van het email. Vanaf de aanvang van de tweede fase is het verwekingpunt van het email bereikt en zullen de optredende reacties **beïnvloed** worden door de chemische samenstelling van het email. De tijd na dewelke het verwekingpunt van het email bereikt wordt hangt af van de substraatdikte, oventype, emailtype,... Gemiddeld duurt fase 1 ongeveer 2,5 minuten en fase 2 4,5 minuten. De optredende processen tijdens fase 1 en fase 2 worden samengevat in tabel 1.1.

Een eerste belangrijk proces tijdens fase 1 is de oxidatie van het substraatooppervlak [20]. Hierdoor wordt een oxidelaagje gevormd dat één van de belangrijkste factoren is die instaan voor de bevochtiging, tijdens fase 2, van het substraatooppervlak met email en dus voor de vorming van een volledige afschermlaag. Deze oxidatie treedt op zolang er zuurstofgas kan diffunderen door de poederemail laag of het gedroogd emailslib, namelijk tot de verwekingstemperatuur van het email. De oxidelaag bereikt gemiddeld een dikte van ongeveer 0,16 μm , die iets hoger of lager kan zijn naargelang de reactiviteit van het substraat.

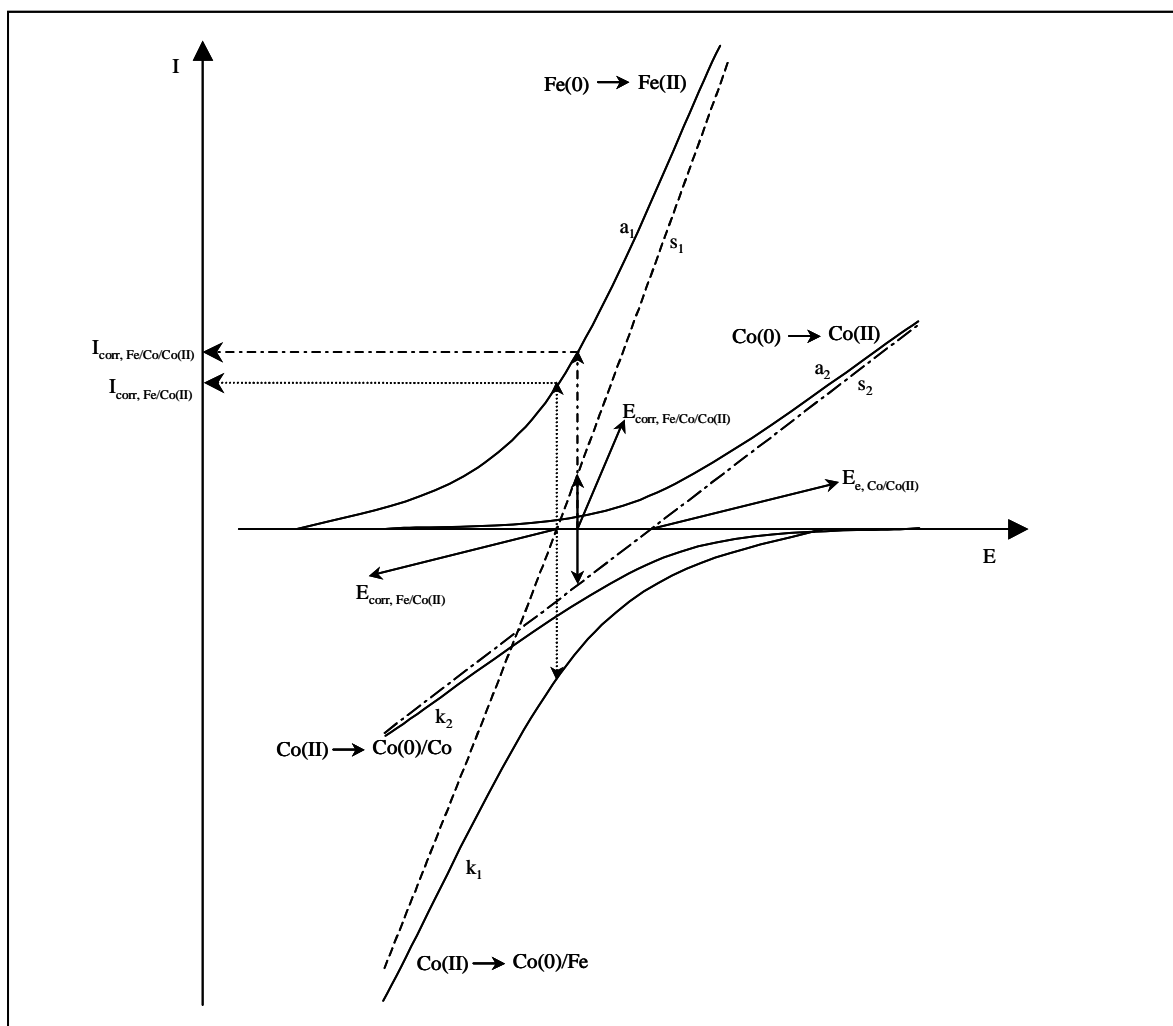
Tabel 1.1 Processen optredend tijdens fase 1 en fase 2 van het inbranden van email.

	STAAL	EMAIL
F A S E 1	<ul style="list-style-type: none"> oxidatie van het staaloppervlak (schematische voorstelling) : $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$ ontgassing (H_2, CO, CO_2) ontbinding van vet en olierestanten 	<ul style="list-style-type: none"> ontgassing (H_2O) ontbinding van anorganische verbindingen (hydraten, nitraten,... afkomstig van zouten en zweefmiddelen toegevoegd bij bereiding van emailslib)
F A S E 2	<ul style="list-style-type: none"> bevochtiging van het oppervlak mogelijk gemaakt door de dunne FeO laag vorming van galvanische corrosiecellen (bevordert door reduceerbare overgangsmetaaloxiden) structuurverandering 	<ul style="list-style-type: none"> verweking van het email is f(glasstructuur) diffusie van alkali-ionen, F^-, Co^{2+}, Ni^{2+} en Fe^{2+} is f(emailsamenstelling) zuurstoftransport doorheen het email
	<ul style="list-style-type: none"> dendrietvorming $= f(\text{CoO-}, \text{NiO-concentratie})$ 	

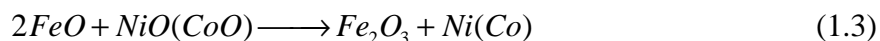
Vanaf het verwekingspunt van het email stopt de vorming van FeO en diffundeert het FeO in de emailaag. Volledige verzadiging van de emailaag zorgt voor een structuurverandering van het email, dat namelijk ontglaast [21-22].

Bij het begin van de tweede fase vervloeit de emailaag tot een gesloten laag. Er ontstaat evenwel geen homogene glaslaag zodat de fritkorrels nog gedeeltelijk terug te vinden zijn in de uiteindelijke ingebrande emailaag. Tijdens fase 2 grijpen de **hechtingsreacties** [23-25] aan het grensvlak staal/email plaats. De gemakkelijk reduceerbare hechttoxiden NiO en CoO kunnen fungeren als elektronacceptoren in een corrosiereactie van het ijzer van het substraat met vorming van een corrosiecel. De globale reactie, som van de elektrondonor- en elektronacceptordeelreactie, is weergegeven in reactie (1.1) (zie ook curve s_1 in figuur 1.2). In realiteit blijkt hier geen uniforme doch lokale corrosie op te treden, te beschouwen als plaatselijke, kortgesloten cellen Fe/Ni(II) en Fe/Co(II) waarbij het email de elektrolyt is [8]. Een eerste gevolg van het niet-uniforme karakter van de corrosie is een opruwen van het grensvlak met vorming van verankeringsplaatsen voor het email (zie verder). Specifiek aan deze primaire corrosiereactie is het feit dat de elektronacceptorreactie (reductie van Ni(II) of Co(II)) aanleiding geeft tot metallisch nikkel en kobalt in contact met het ijzersubstraat. Deze

lokale koppeling van metalen kan op haar beurt aanleiding geven tot galvanische corrosie, die van de gekende situatie in waterig milieu [26] afwijkt door het feit dat de elektronacceptorreactie de reductie van Ni(II) of Co(II) blijft. Deze oxidantia vormen met andere woorden een redoxkoppel met één der afgezette metalen, namelijk Ni(0) of Co(0). Het gevolg van de bijkomende, geïnduceerde galvanische corrosie is een toename van de corrosie van het ijzersubstraat op die plaatsen waar het niet bedekt is met een ander metaal ($I_{\text{corr, Fe/Co/Co(II)}} > I_{\text{corr, Fe/Co(II)}}$). Dit wordt verduidelijkt in figuur 1.2 aan de hand van een schematische voorstelling van de stroom-potentiaalcurven van de oxidantia en reductantia van de betrokken redoxsystemen met kobaltoxide als hechtoxide in het email.



Figuur 1.2 Schematische voorstelling van het zichzelfversterkend effect van de primaire corrosie van ijzer met Co(II) als elektronacceptor via de bijkomende gegenereerde galvanische corrosie
 met curve s_1 : algebraïsche som van curven a_1 en k_1
 curve s_2 : algebraïsche som van curven a_2 en k_2



Hoe meer CoO en NiO diffundeert naar het grensvlak om daar (Fe-Co)-, (Fe-Ni)- en (Fe-Co-Ni)-legeringen [27] te vormen hoe beter de hechting. Deze reacties zijn dan ook cruciaal voor de vorming van een goed hechtende laag. Ook FeO dat door diffusie in het email doorgedrongen is reduceert de hechttoxiden NiO en CoO wat eveneens voor een uitbreiding van de hechtingslaag kan zorgen (zie reactie (1.3)). Reactie (1.2) laat tevens zien dat het gediffundeerde FeO aanleiding kan geven tot ijzerdeeltjes die op hun beurt met Ni(II) en Co(II) lokaalelementen kunnen vormen, wat weerom kan bijdragen tot een uitbreiding van de hechtingslaag.

Reacties (1.1), (1.2) en (1.3) beschrijven de elektrochemische reacties die belangrijk zijn voor de hechting van het email op het substraat. Dit met de hechting geassocieerde mechanisme wordt algemeen als zeer belangrijk voor een goede hechting beschouwd. Precies over deze oxidatie-reductie processen is er geen fundamentele informatie beschikbaar zodat nog niet echt efficiënt op de parameters van deze reacties kan ingespeeld worden voor een optimalisatie van de hechting. Dit vormde de aanleiding voor het starten van dit werk.

De elektrochemische reacties zijn echter niet de enige processen die een rol spelen in de hechting tussen email en substraat. Volgens Podestà [28] kunnen er nog vier in meer of mindere mate met de elektrochemische reacties geassocieerde mechanismen onderscheiden worden. Een eerste voor de hand liggend mechanisme is de **mechanische hechting** [29]. Deze houdt een verankering van het email in het substraat in. Hoe meer verankeringspunten gevormd worden hoe sterker de hechting. Zowel bepaalde stappen in de substraatvoorbehandeling als de galvanische corrosie tijdens de inbrand verruimen het grensvlak en verbeteren dus de mechanische hechting. Een ander mechanisme is de **fysische hechting**. Vermoedelijk zijn hier vanderwaalskrachten tussen niet-bruggebonden zuurstofatomen (d.w.z. die geen 2 siliciumatomen verbinden, zie verder) van het email en het substraattooppervlak verantwoordelijk voor de hechting. Een derde mechanisme is de **chemische hechting** [30]. Deze ontstaat door vorming van een ijzerrijke oxidische tussenlaag die substraat en email verbindt. De tussenlaag wordt gevormd door oxidatie van het substraat door zuurstof, wat mogelijk is tot het email verweekt, gevolgd door oplossen van het

ijzeroxide in het email waarbij dit ijzeroxide in de omgeving van het grensvlak in de emailstructuur ingebouwd wordt. Het vierde mechanisme is de **dendriethechting** [27]. Hechting vindt hier plaats door vorming van Fe-Ni-, Fe-Co- of Fe-Ni-Co-mengkristallen aan het grensvlak. Deze worden dendrietten genoemd en leiden tot een intensieve vertanding van het substraat en het email. Net zoals de elektrochemische hechting is ook deze hechting geconditioneerd door de aan- of afwezigheid van de hechttoxiden in het email.

De combinatie van deze vijf mechanismen zorgt voor de globale hechting van het email op het substraat. De chemische, elektrochemische en dendritische hechting spelen meestal de hoofdrol in de globale hechting en zijn ook rechtstreeks met elkaar verbonden. Deze mechanismen zijn wel specifiek voor de emailhechting en zorgen ervoor dat deze hechting verschilt van de hechting van andere deklagen zoals b.v. verven, Uit deze verschillende mechanismen is ook duidelijk dat een goede hechting bepaalde eisen stelt zowel aan het substraat en het email zelf als aan de substraatvoorbehandeling en de emailverwerking.

1.1.5 Emaillertechnologie

In paragraaf 1.1.3 worden de elementaire stappen van het emailleerprocédé besproken. In industriële processen kunnen deze stappen meer dan één keer voorkomen naargelang de eisen die aan het eindproduct gesteld worden.

Deze industriële processen kunnen onderverdeeld worden op basis van de opbouw van de email laag op het substraat. Er worden dan het tweelaagsemail, het éénlaagsemail en het meerlaagsemail onderscheiden. Dit laatste wordt enkel voor zeer specifieke doeleinden, b.v. toepassingen voor de chemische industrie, gebruikt en zal verder niet besproken worden.

De tweelaagsprocedures [6, 8, 31] zijn het langst gekend. Hiertoe behoren het two coat/two fire² (2c/2f) en het two coat/one fire (2c/1f) proces. In beide gevallen wordt zowel een grondemail als een dekemail aangebracht. Deze twee lagen hebben een duidelijk verschillende functie en hebben daarom ook een verschillende samenstelling. Het **grondemail** is een buffer tussen substraat en dekemail. Het zorgt in de eerste plaats voor een **goede hechting** van het email aan het substraat. Het bevat dan ook de hechttoxiden (NiO, CoO,...)

² Het leek weinig zinvol Nederlandse benamingen te bedenken voor termen die in het emailvakgebied algemeen gebruikelijk zijn.

die bij de eerste inbrand gedeeltelijk gereduceerd worden (lokaalelementen met Fe) en voor de hechting zorgen. Daarnaast dient het grondemail ook voor de opvang van verontreinigingen om fouten in het **dekemail** tegen te gaan. De deklaag zorgt voor de uiteindelijke oppervlakeigenschappen van het geëmailleerde voorwerp. Hierbij komt op de eerste plaats de kleur (grondemail is door de hechttoxiden steeds donkerblauw, bruin, grijs of zwart gekleurd), verder eigenschappen zoals chemische bestendigheid, krasvastheid, glans, ... naargelang de toepassing. In het 2c/2f-proces worden de twee emailagen afzonderlijk na elkaar ingebrand. Het verschil met het 2c/1f-proces is dat in dit laatste één inbrand uitgespaard wordt [32]. Het grond- en dekemail worden direct na elkaar aangebracht en dan gezamenlijk ingebrand. Daar grond- en dekemail voldoende moeten gescheiden blijven stelt dit strenge eisen aan de aanbrengtechniek.

Bij de éénlaagsemails kan een onderscheid gemaakt worden tussen het **direct donker emaileren** (DDE) en het **direct wit emaileren** (DWE). Beide processen zijn one coat/one fire (1c/1f) technieken [11]. Het DDE-proces legt enkel de nadruk op de oppervlakbescherming en dus op een goede hechting van het email op het substraat. Deze laag bevat dan ook de hechttoxiden en is dus donkerkleurig. Het esthetisch aspect ontbreekt volledig. Deze techniek vindt vooral toepassing in het beschermen van onderdelen die zich buiten het gezichtsveld bevinden. Bij het DWE-proces is de emailaag nu wit of alleszins licht gekleurd. Het gebruik van hechttoxiden die de emailaag een donkere kleur geven is dus niet mogelijk. Omdat deze oxiden nodig zijn voor een goede hechting email/substraat moeten ze aangewend worden op een manier die verhindert dat ze zich met het email mengen. Dit gebeurt door in de voorbehandeling enkele extra stappen in te lassen en gebruik te maken van speciale ontkoolde staalsoorten. De belangrijkste bijkomende stappen in de voorbehandeling zijn het diepbeitsen dat voor een sterker opruwen van het oppervlak zorgt (betere fysische, elektrochemische en mechanische hechting) en het aanbrengen van een poreuze nikkellaag ($0,8$ tot $1,5 \text{ g m}^{-2}$) die zorgt voor de vorming van Fe-Ni-mengkristallen bij het inbranden (dendriethechting). Ondanks de uitgebreidere voorbehandeling is er toch nog een aanzienlijke kostenbesparing t.o.v. de 2c/2f-techniek. In vergelijking met de 2c/1f-techniek heeft DWE het voordeel dat de emailaag slechts $0,10$ tot $0,18 \text{ mm}$ dik is wat een betere mechanische belastbaarheid meebrengt.

1.1.6 Kwaliteit van de emailaag

Door velerlei oorzaken kunnen bij het emailleren fouten optreden die leiden tot een mindere kwaliteit. Het is belangrijk deze fouten bij de productie op te merken aangezien door sommige fouten het email in plaats van een oppervlakbescherming een versterkte corrosie (spleet- of putcorrosie) van het substraat voor gevolg kan hebben als het substraat via kleine openingen in het email aan de omgeving blootgesteld wordt.

Voor een opsomming van de verschillende soorten fouten en hun oorzaak wordt verwezen naar gespecialiseerde literatuur [6, 8, 11, 33]. Wel is het belangrijk te weten dat vele fouten meer dan één oorzaak kunnen hebben.

1.2 Glas

In figuur 1.1 wordt email beschreven als een speciaal soort silicaatglas op basis van zijn chemische samenstelling uit anorganische oxiden. Email vertoont echter naast deze overeenkomst qua samenstelling met silicaatglas ook nog andere kenmerken die typisch zijn voor een glas in het algemeen zodat een klassering van email als glas zeker gerechtvaardigd is. In volgende hoofdstukdelen zullen een algemene definitie voor een glas en enkele eigenschappen van een glas geformuleerd worden. Dit zal toelaten een structuur voor silicaatglas te postuleren en de invloed van een aantal oxiden hierop te beschrijven.

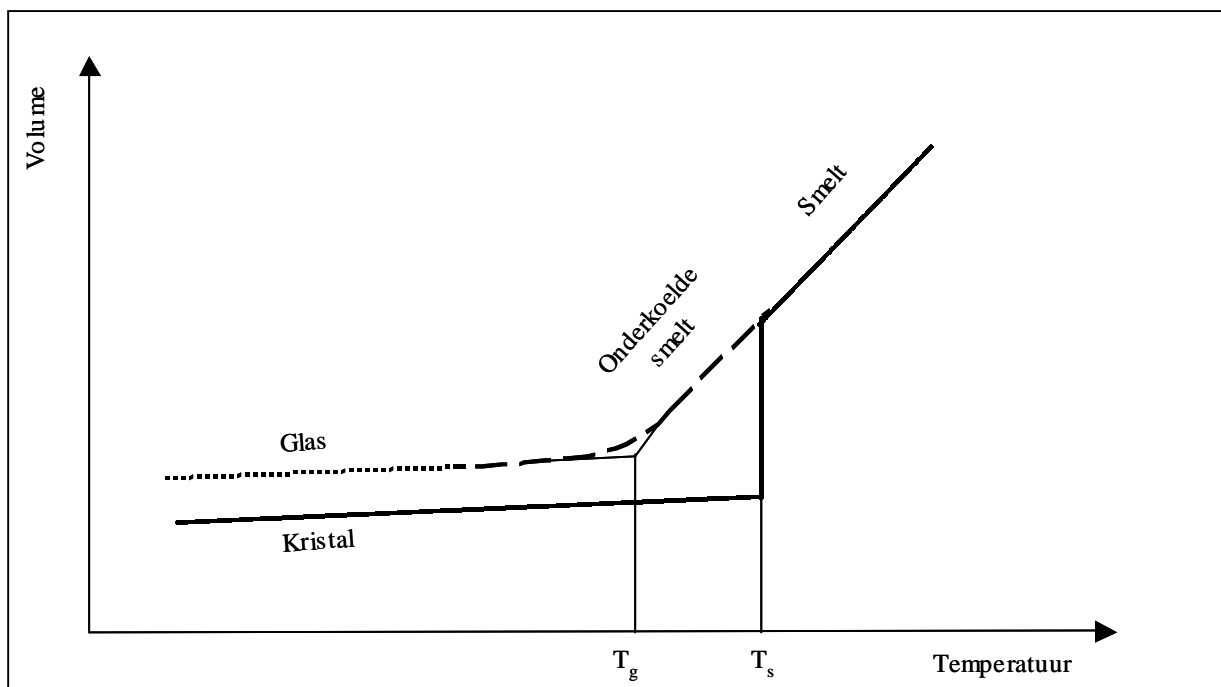
1.2.1 Definitie en eigenschappen

Bij de formulering van een algemene definitie voor glas is enige voorzichtigheid vereist gezien vele triviale eigenschappen kunnen gevonden worden die geen echte criteria zijn. Zo is SiO_2 geen noodzakelijke component van glas ook al is silicaatglas het meest verspreid en best bekend. Andere anorganische glassoorten zijn b.v. fosfaat- en boraatglas. Ook een anorganische samenstelling is geen criterium gezien steeds meer organische en zelfs metallische glassoorten beschreven worden. Hoewel glas dikwijls gevormd wordt door smelten van grondstoffen en afkoelen is ook smelten geen noodzakelijke voorwaarde voor het vormen van een glas. Tegenwoordig kan glas ook gevormd worden door afzetten uit de dampfase, door sol-gel processen, ... [34].

Elk van de hiervoor genoemde glassoorten hebben echter twee gemeenschappelijke eigenschappen die in de algemene definitie [35] voorkomen: **“Een glas is een amorfe vaste fase die een gebied met glastransformatiegedrag vertoont”**. Deze twee eigenschappen worden nu kort besproken.

Het **amorf** zijn betekent dat glas niet beschikt over een periodieke atomaire structuur over langere afstand, nl. kristalstructuur. Er is wel een ordening op korte afstand. De ordeningsgraad bevindt zich dus tussen deze van een kristal en van een gas, net zoals deze van een vloeistof.

Het **glastransformatiegedrag** kan beter begrepen worden aan de hand van een volume versus temperatuur diagram, schematisch weergegeven in figuur 1.3 [36]. Wanneer een vloeistof of smelt afgekoeld wordt, neemt in het algemeen het volume af. Normaal gesproken vindt bij het smeltpunt T_s kristallisatie plaats, waarmee meestal een abrupte volumeafname gepaard gaat gezien een kristal vaak een merkkelijk dichtere pakking bezit dan een vloeistof of smelt. Bij een verdere temperatuurafname wordt het volume voortdurend kleiner, nu echter met een kleinere temperatuurcoëfficiënt dan bij een vloeistof of smelt. De volle curve in figuur 1.3 stemt overeen met thermodynamische evenwichtstoestanden. Wanneer nu echter bij T_s geen



Figuur 1.3 Schematische voorstelling van de temperatuurafhankelijkheid van het volume in vloeibare, glas en kristallijne toestand.

kristallisatie optreedt dan vermindert het volume verder volgens de onderbroken curve. In dit bereik wordt een onderkoelde vloeistof of smelt bekomen die zich in een metastabiele toestand bevindt. Deze metastabiele toestandscurve blijft echter niet verder doorlopen. Bij een bepaalde temperatuur buigt de curve af om parallel met de kristalcurve te gaan lopen. Vanaf dit punt waar de curve afbuigt komen geen evenwichtstoestanden meer voor. De oorzaak voor het afbuigen ligt in het stijgen van de viscositeit bij het afkoelen. Daardoor wordt de structuur die bij elke temperatuur hoort langzamer ingesteld tot uiteindelijk de viscositeit zo hoog is dat bij verder afkoelen geen evenwichtsinstelling meer mogelijk is. Dan is de vloeistof virtueel een vaste stof geworden. Uit deze gedachtegang blijkt dat dit onafhankelijk van de samenstelling van de vloeistof of smelt telkens bij een zelfde viscositeit gebeurt. In de literatuur wordt hiervoor een waarde van rond 10^{12} Pas gevonden. De temperatuur die bij deze viscositeit hoort wordt de glastransformatietemperatuur (T_g) genoemd. Gezien de overgang gestaag plaatsvindt is het beter te spreken over een glastransformatiebereik. Een glas heeft dus geen vast smeltpunt zoals een kristal maar wordt weker met stijgende temperatuur. Het definiëren van een glas als een onderkoelde vloeistof of smelt is hier meteen ook verklaard.

Uit de voorgaande karakterisering van de glastoestand is duidelijk dat het glasvormingsproces tijdafhankelijk is, d.w.z. het glasvormingsproces is afhankelijk van de afkoelsnelheid. Een hogere afkoelsnelheid zal aanleiding geven tot een hogere T_g voor een zelfde glassamenstelling. Bepaling van T_g zal dus genormaliseerd uitgevoerd moet worden om vergelijking mogelijk te maken. De moeilijkheid van de kwantitatieve behandeling van de glastoestand bestaat erin dat voor deze toestand geen thermodynamisch evenwicht bestaat en dit houdt in dat glas naargelang de manier waarop het bekomen wordt andere eigenschappen kan bezitten.

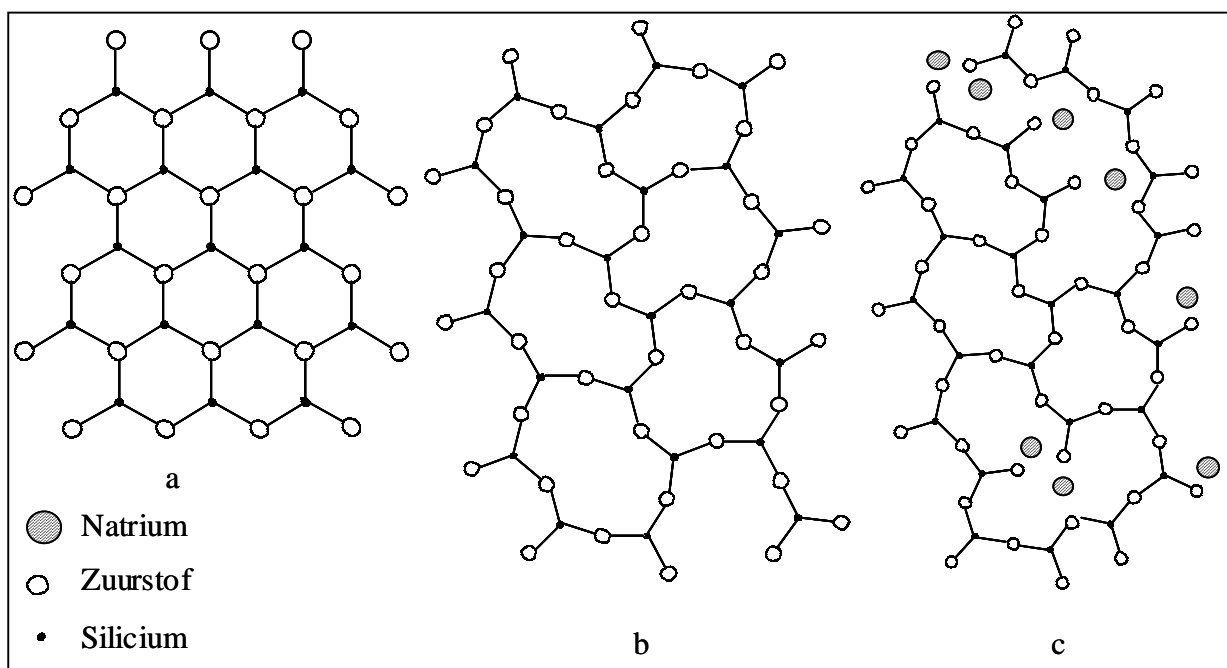
1.2.2 Structuur van glas³

De eerste hypothesen betreffende de structuur van glas werden geformuleerd door Goldschmidt en Zachariasen [34-38]. Volgens de netwerktheorie van Zachariasen bestaat een glas uit een driedimensionaal netwerk dat niet periodiek en niet symmetrisch is. De structurele bouwelementen zijn dezelfde als bij het kristal met dezelfde chemische samenstelling. Waar in een kristal deze structuurelementen regelmatig geordend zijn, ontbreekt deze orde op langere afstand in een glas. Zachariasen komt tot deze bevinding door de vaststelling dat de

³ De term glas is vanaf hier aangewend voor het aanduiden van anorganische amorfe materialen.

energieverschillen tussen een glas en een kristal met dezelfde samenstelling zeer gering zijn zodat in glas dezelfde bindingstoestanden of structuurelementen als in het kristal moeten aanwezig zijn. In b.v. silicaten zijn deze structuurelementen de $[\text{SiO}_4]$ -tetraëders. Deze laatste vormen dan de ordening op korte afstand in een silicaatglas.

Zachariasen formuleerde ook vier voorwaarden voor de bindingstoestand van de atomen in oxidische glassoorten om zo'n aperiodisch netwerk te kunnen opbouwen. De eerste voorwaarde is dat een zuurstofatoom aan niet meer dan twee netwerkkationen mag gebonden zijn. Een hoger coördinatiegetal zou de variaties in de bindingshoek van zuurstof-kation-zuurstof beperken, noodzakelijk voor een aperiodisch netwerk. Een tweede voorwaarde is dat het aantal zuurstofatomen gebonden aan een netwerkkation klein moet zijn (3 of 4). Verder mogen de zuurstofpolyeders alleen verbonden zijn via de hoeken en geen zijden of vlakken delen. Om tenslotte een driedimensionaal netwerk te hebben moeten minstens drie hoeken van de zuurstofpolyeder gemeenschappelijk zijn met andere. In figuur 1.4 [36] wordt de structuur van kwartsglas (b) en een natriumsilicaatglas (c), bekomen via deze voorwaarden, schematisch tweedimensionaal afgebeeld. Ter vergelijking is ook de structuur van kristallijn kwarts (SiO_2) (a) erbij geplaatst.

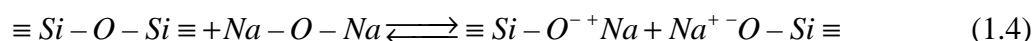


Figuur 1.4 Schematische tweedimensionale netwerkstructuur van a: kwarts, b: kwartsglas, c: natrium-silicaatglas [36].

Op basis van de netwerkhypothese kunnen de verschillende anorganische oxiden opgedeeld worden naargelang de invloed die ze hebben op het driedimensionaal netwerk. Drie categorieën worden onderscheiden : de netwerkvormende, de netwerkwijzigende en de intermediaire oxiden.

De **netwerkvormende oxiden** hebben kationen met een coördinatiegetal van vier of drie. Deze vormen met hun anionen, normaal zuurstofionen, het driedimensionaal netwerk. De zuurstofionen in dit netwerk worden *brugvormende zuurstofionen* genoemd. Ze vormen de schakels tussen de tetraëders. De gevormde bindingen zijn hoofdzakelijk covalent. Voorbeelden van netwerkvormende oxiden zijn SiO_2 , B_2O_3 en P_2O_5 .

De **netwerkwijzigende oxiden** zijn de oxiden van de alkali- en aardalkali-elementen zoals Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO en BaO . Deze oxiden verbreken de covalente bindingen van het netwerk en vormen zuurstofionen die nog slechts aan één netwerkvormer gebonden zijn (zie reactie (1.4)). Dit zijn de zogenaamde *niet-brugvormende zuurstofionen*. De kationen van de netwerkwijzigende oxiden bevinden zich in de holten van het aperiodisch netwerk en vormen met de niet-brugvormende zuurstofionen sterk ionaire bindingen. Gezien door netwerkwijzigende oxiden zeer stabiele covalente bindingen gebroken worden leidt dit tot wijzigingen van een aantal eigenschappen van een glas zoals een vermindering van de smelttemperatuur, een afname van de viscositeit en vermindering van de chemische weerstand.



Een aantal oxiden worden als **intermediair** geklasseerd. Afhankelijk van de verdere samenstelling van het glas kunnen deze oxiden optreden als netwerkvormend of als netwerkwijzigend. De bindingen van intermediaire oxiden hebben een meer ionair karakter dan deze van netwerkvormers. De coördinatietrend van de kationen van deze oxiden is onvoldoende om een driedimensionaal netwerk te vormen. Toevoeging van een intermediair oxide aan een siliciumdioxideglas doet het netwerk echter niet volledig opbreken omdat de kationen van deze oxiden in staat zijn om gedeeltelijk covalente bindingen te vormen met twee of drie zuurstofionen. De belangrijkste voorbeelden in deze uitgebreide klasse zijn Al_2O_3

en PbO. Additie van intermediaire oxiden onderdrukt ook in het algemeen de trend om kristallen te vormen bij afkoelen.

Met de netwerkhypothese van Zachariasen en de hierboven beschreven indeling van de anorganische oxiden is het mogelijk een structuur voor glas en de invloed van de meest voorkomende oxiden hierop te beschrijven. Een aantal eigenschappen van een glas of glasvormende smelt kunnen hiermee echter niet verklaard worden. Alternatieven die waardevol blijken voor anomalieën ten opzichte van de netwerkhypothese, worden geboden door Lebedev [39] met de kristalliethypothese en door Bockris et al. [40]. Het tegenwoordig meest algemeen gebruikt model voor de structuur van een glas is de *Random netwerk theorie* [41-42]. Hierin worden de vier basishypothesen van Zachariasen overgenomen en uitgebreid met drie aangepaste hypothesen voor meer complexe systemen.

1.3 Glassmelten

1.3.1 Elektrisch geleidingsvermogen

Gesmolten glas is, net zoals een eenvoudige waterige oplossing, een elektrolyt. De elektrische geleiding doorheen een gesmolten glas vindt hoofdzakelijk plaats door migratie van de mobiele alkali-ionen zoals Li^+ , Na^+ en K^+ van de netwerkwijzigende oxiden [43]. Deze monovalente kationen zijn slechts zwak gebonden in de glasstructuur (zie hoofdstukdeel 1.2) en daardoor meer mobiel dan de andere ionen in het netwerk. Door Barton [44] kon aangetoond worden dat migratie van natriumionen effectief optreedt.

In tabel 1.2 [40] is de elektrische conductiviteit voor een aantal milieus weergegeven. Een eerste vaststelling is dat de conductiviteit van zuiver SiO_2 bij het smeltpunt veel lager ligt dan die van gesmolten NaCl. Ook zuiver H_2O heeft een zeer lage conductiviteit. Door toevoegen van 33 mol% van een alkalioxide wordt de conductiviteit van de oxidische smelt van dezelfde grootteorde als deze van gesmolten NaCl. Een zelfde hoeveelheid van een aardalkalioxide geeft een ongeveer tien keer lagere conductiviteit en van FeO dient al 50 mol% toegevoegd te worden om dezelfde grootteorde van conductiviteit als gesmolten NaCl te verkrijgen. De hoeveelheid alkalioxiden zal dus de resistiviteit van de smelt bepalen. Dit is een belangrijk gegeven bij de selectie van de basissmelt voor de elektrochemische metingen.

Tabel 1.2 Elektrische conductiviteit van enkele milieus [40].

Milieu	κ $S\ m^{-1}$	Temperatuur K
SiO ₂	$7,7\ 10^{-2}$	2073
NaCl	360	1074
H ₂ O	$5,7\ 10^{-6}$	298
1 mol L ⁻¹ KCl in H ₂ O	11,2	298
SiO ₂ + 33 mol% K ₂ O	150	2023
SiO ₂ + 33 mol% Na ₂ O	210	2023
SiO ₂ + 33 mol% Li ₂ O	250	2023
SiO ₂ + 33 mol% BaO	18	2023
SiO ₂ + 33 mol% CaO	31	2023
SiO ₂ + 50 mol% FeO	182	2023

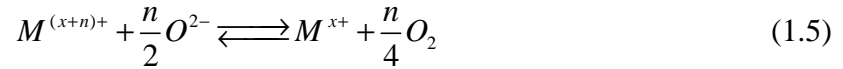
1.3.2 Zuurstof in glassmelten

Zuurstof kan in een glassmelt aanwezig zijn onder drie vormen: in gasbellen en fysisch of chemisch opgelost. Gasbellen worden hier enkel vermeld voor de volledigheid en zullen verder niet behandeld worden gezien in dit werk telkens met smelten gewerkt wordt die bellenvrij zijn.

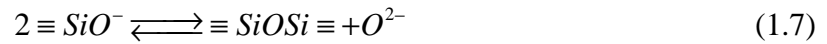
Een tweede vorm is de fysisch opgeloste zuurstof. Ongeladen molecuair O₂ of O bezet interstitiële holten in de glasstructuur. Het glas fungeert hierbij als een inert solvent. Evidentie voor deze vorm van zuurstof in een glassmelt wordt gevonden in het niet perfect ondoorlatend zijn van glas voor bepaalde gassen [45-46]. Aangezien glas in hoofdstukdeel 1.2 beschreven wordt als een onderkoelde smelt zullen de structuren van een glas en van een smelt bij T_g vergelijkbaar zijn. Dit laat toe te onderstellen dat ook atomaire of moleculaire zuurstof interstitieel aanwezig kan zijn in glassmelten. De bindingskrachten tussen het gas en het glas zijn gering. Verschillende technieken om de fysische oplosbaarheid van zuurstof in een glassmelt te bepalen worden in de literatuur beschreven [47-49]. Voor variabele glassamenstellingen bij temperaturen van 1173 tot 1723 K zijn de gerapporteerde waarden van de orde van 0,1 tot 1 mol m⁻³ bar⁻¹. Door het eerder vermelde belang van de structuur van de smelt zal de exacte waarde beïnvloed worden door zowel de samenstelling van de smelt als de temperatuur.

In ontgassingsexperimenten bij hoge temperatuur komt dikwijls een hoeveelheid zuurstofgas vrij die veel te groot is om verklaard te worden door de fysische oplosbaarheid van zuurstof.

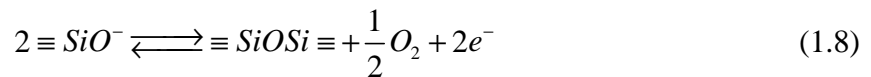
Polyvalente elementen in de smelt zijn in staat fysisch opgeloste zuurstof op te nemen in een redoxreactie (zie reactie (1.5) of (1.6)) met vorming van O^{2-} in de glasstructuur.



Zuurstof is dan chemisch opgelost. De chemische oplosbaarheid hangt af van de concentratie van de polyvalente elementen in de smelt en van de samenstelling van de smelt zelf. Naast het evenwicht met de fysisch opgeloste zuurstof zijn de vrije oxide-ionen O^{2-} ook in evenwicht met de brugvormende en niet-brugvormende zuurstof van het netwerk volgens reactie (1.7) [50].



Combinatie van vergelijking (1.6) en (1.7) geeft



Dit evenwicht is onafscheidelijk verbonden met oxidische glassmelten en wordt volgens Baucke daarom het intrinsiek redoxevenwicht of -systeem van oxidische glassmelten genoemd [51-52]. In het algemeen is de concentratie van de vrije oxide-ionen (O^{2-}) in een gesmolten glas niet gekend. De concentratie brugvormende (O) en niet-brugvormende (O^-) zuurstof is afhankelijk van de concentratie van netwerkvormende en netwerkwijzigende oxiden en dus van de samenstelling van de glassmelt. De concentratie van deze twee laatste is in de praktijk veel hoger dan de concentratie van de toegevoegde polyvalente elementen. Hierdoor zal een vermindering in de vrije oxide-ionconcentratie door een verschuiving van het evenwicht in reactie (1.5) naar rechts ten gevolge van b.v. een verhoging van de concentratie aan polyvalent element, een stijging van de temperatuur, ... gevolgd worden door een evenredige vrijstelling van vrije oxide-ionen ten gevolge van een verschuiving in het evenwicht in reactie (1.7) naar rechts. Door dit aanvullen uit een grote buffervoorraad kan de vrije oxide-ionconcentratie voor een bepaalde glassamenstelling veelal als constant beschouwd worden [53-55].

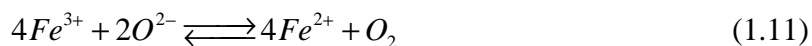
1.3.3 Basiciteit

Het concept van zuren en basen is relevant in vele gebieden van de chemie en vele zuur-base theorieën zijn dan ook ontwikkeld geworden. Fundamenteel kan glas beschouwd worden als

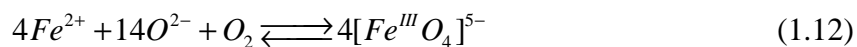
het product van een chemische reactie tussen base- en zuurvormende oxiden. Het insmelten van een glas houdt dus een zuur-base neutralisatieproces in waarvan de vorderingsgraad afhangt van de glassamenstelling. In een poging om zuur-base verschijnselen in een silicaatsmelt te benaderen trachtten de eerste onderzoekers een analogie te vinden tussen de dissociatie van zuren om protonen te vormen en wat door hen de dissociatie van netwerkoxyanionen (zie reactie (1.9) en (1.10)), zoals silicaten, met vrijstelling van vrije oxide-ionen wordt genoemd [56-57]. Bij deze benadering worden reacties als (1.9) en (1.10) verondersteld.



Juist zoals de aciditeit van een oplossing een maat is voor de protonactiviteit, is de basiciteit van een glas een maat voor de vrije oxide-ionactiviteit in de smelt [58]. Vrije oxide-ionen worden in de smelt gevormd door additie van netwerkwijzigende oxiden, b.v. Na_2O en CaO , aan een systeem van netwerkvormende oxiden zoals SiO_2 en B_2O_3 . Verhogen van de hoeveelheid netwerkwijzigende oxiden resulteert in een verhoging van de concentratie niet-brugvormende zuurstofionen. Dit leidt volgens vergelijking (1.7) ook tot meer vrije oxide-ionen en dus tot een verhoging van de basiciteit. Net zoals de pH-schaal wordt ook getracht een pO-schaal op te stellen, waar pO de negatieve decadische logaritme is van de vrije oxide-ionactiviteit [59-62]. De beperkingen van deze schaal zijn te wijten aan het feit dat er geen mogelijkheid bestaat om een activiteit van een individueel ion te meten [63]. Een andere belangrijke vaststelling is dat de verandering in de vrije oxide-ionactiviteit niet alle waarnemingen kan verklaren. Als reactie (1.5) geschreven wordt voor b.v. het Fe(II)/Fe(III)-evenwicht (zie reactie (1.11)) wordt verwacht dat bij stijgende basiciteit, dus stijgende vrije oxide-ionactiviteit, het evenwicht naar Fe(II) zou verschuiven, dus naar de lagere oxidatietoestand, volgens de wet van de massawerking. Het tegenovergestelde wordt echter experimenteel vastgesteld voor veel metaalionen in glassmelten.



Deze discrepantie verdwijnt als bedacht wordt dat het Fe(III)-ion een tendens vertoont om coördinatieve bindingen aan te gaan met zuurstof



Deze verklaring betekent hetzelfde als de stelling dat in vergelijking (1.5) ook rekening dient gehouden te worden met de activiteit van de kationen [64].

Vele methoden die uitgaan van de glassamenstelling zoals het kationveldsterkteconcept [65], de kation-zuurstof bindingssterkte [66], ... om de basiciteit van een glas te beschrijven of de redoxtoestand te karakteriseren, werden ontwikkeld. De bekomen waarden zijn voor de diverse methoden sterk verschillend, doch de kwalitatieve resultaten stemmen dikwijls overeen. Gezien belangrijke eigenschappen van een glas en van glassmelten zeer sterk afhangen van de samenstelling ware het nochtans wenselijk de basiciteit van een glas te kunnen berekenen uit de samenstelling. Het concept van de optische basiciteitsschaal, geïntroduceerd door Duffy en Ingram [67], biedt hiervoor tot nu toe de beste oplossing. Dit concept omzeilt het probleem van de activiteit van ionen door over te gaan op optische metingen. De optische basiciteit is een maat voor de elektrondonorcapaciteit van de zuurstof in het algemeen (vrij, brugvormend en niet-brugvormend) in de glassmelt. Door het klasseren van zuurstof in een glas als vrij, brugvormend of niet-brugvormend worden deze geïdentificeerd met drie extreme toestanden, respectievelijk met formele lading -2, 0 en -1. Door delokalisatie-effecten bevinden zeer weinig, als er al zijn, van de zuurstofentiteiten zich in deze uiterste toestanden. In plaats daarvan bevinden de zuurstofentiteiten in het glas zich in een interval van toestanden. De “gemiddelde toestand” stelt de basiciteit van het glas of de smelt voor. De optische basiciteitsbenadering meet deze gemiddelde toestand door inbrengen van een kleine hoeveelheid van een testmetaalion b.v. Tl^+ , Pb^{2+} of Bi^{3+} [68-69]. Deze metaalionen treden op als zuren en gaan een coördinatieve binding aan met de zuurstofentiteiten die een hoeveelheid negatieve lading ter beschikking stellen. De grootte van deze negatieve ladingsafgifte hangt af van de basiciteit van de smelt of het glas. Het effect hiervan op het ingebrachte metaalion wordt waargenomen in de overeenkomstige optische spectra. Een gedetailleerde uitwerking van het concept van de optische basiciteit valt buiten het bestek van dit werk en wordt slechts kort behandeld om enkele meer algemene aspecten van glaschemie te verduidelijken. Wel kan opgemerkt worden dat het een algemeen concept is dat ook waterige oplossingen kan karakteriseren. Het concept is niet thermodynamisch maar heeft toch een voldoende solide basis om valabele deducties toe te laten.

Hoofdstuk 2

Elektrochemische analysetechnieken

Zoals in hoofdstukdeel 1.3.1 vermeld, zijn oxidische glassmelten goede elektrolyten. Ondanks de doorgaans hoge viscositeiten (zie hoofdstuk 4) bij temperaturen van 1073 tot 1873 K, is hun elektrisch geleidingsvermogen bij deze temperaturen goed vergelijkbaar met dat van waterige zoutoplossingen bij kamertemperatuur. Deze eigenschap samen met de vele oxidatie- en reductieprocessen die zich tijdens het emailleren en insmelten van glas voordoen, maken van glassmelten een geschikt medium voor elektrochemisch onderzoek.

Gedurende de voorbije eeuw werd veel onderzoek verricht naar polyvalente elementen in glas. Dikwijls worden in deze studies de oxidatie-reductie evenwichten van deze polyvalente elementen voor zeer uiteenlopende glassamenstellingen onderzocht [54, 70-76] en elektrochemische technieken hebben bewezen hierbij zeer nuttig te zijn. Verschillende elektrochemische methoden zoals voltammetrie bij lineaire potentiaalvariatie [77-78], cyclische voltammetrie [79], pulsvoltammetrie [79-81], vierkantsgolfvoltammetrie [82-105], impedantiespectroscopie [106-108] en chronopotentiometrie [109-110] worden toegepast. Vooral vierkantsgolfvoltammetrie toont zich superieur voor de evaluatie van het elektrochemisch gedrag van polyvalente elementen in glassmelten.

Nergens in het uitgevoerde uitgebreide literatuuronderzoek werd enige melding gevonden van de ontwikkeling of het mogelijk gebruik van een steady-state configuratie zoals een roterende schijfelektrode. In waterige oplossing hebben deze configuraties nochtans een vaste plaats ingenomen bij de elektrochemische analysemethoden. Dankzij hun specifieke eigenschappen zoals tijdonafhankelijke elektrodesignalen, relatief eenvoudige theoretische vergelijkingen, ... wordt het mogelijk om b.v. concentratiebepalingen continu en on-line uit te voeren. In dit werk wordt een roterende schijfelektrode voor glassmelten ontwikkeld en uitgetest.

In dit hoofdstuk worden de aangewende elektrochemische analysetechnieken kort besproken met de voor de verdere analyse van de meetresultaten relevante betrekkingen. Voor een volledige theoretische behandeling wordt verwezen naar gespecialiseerde literatuur waarnaar in de desbetreffende hoofdstukdelen de nodige referenties kunnen gevonden worden.

2.1 Voltammetrie met lineaire en cyclische potentiaalvariatie

In de eerste plaats hebben voltammetrie met lineaire en cyclische potentiaalvariatie tot doel de elektrochemische reacties van de verschillende elektroactieve componenten in de smelt te detecteren en zo mogelijk te karakteriseren met het oog op onder andere het ontwikkelen van een kwantitatieve elektrochemische bepalingsmethode en eventueel verder mechanistisch onderzoek [111-115].

In voltammetrie met lineaire potentiaalvariatie wordt de potentiaal slechts in één richting gevarieerd vanaf een beginpotentiaal, meestal gekozen buiten het elektroactief gebied van de onderzochte species, naar een eindpotentiaal, meestal gelegen in het diffusiegelimiteerde stroomgebied van een elektroactief bestanddeel of bij de grens van het bruikbare potentiaalgebied (oxidatie of reductie van solvent of bulkmateriaal). Bij cyclische voltammetrie wordt bij deze laatste potentiaal de zin van de potentiaalvariatie omgekeerd. Het voornaamste voordeel van deze triangulaire potentiaalvariatie is dat in het terugkerende deel van de potentiaalcyclus onderzoek van het voltammetrisch gedrag van de reactieproducten, gevormd tijdens het heengaande deel van de cyclus, mogelijk wordt. Deze technieken worden in dit werk toegepast op een stationaire schijfelektrodeconfiguratie. De belangrijkste variabele in deze methoden is de snelheid waarmee de potentiaal gevarieerd wordt, polarisatiesnelheid genaamd. In de praktijk wordt de polarisatiesnelheid over een zo breed mogelijk gebied gevarieerd. Naargelang het doel kan dit gaan van enkele millivolt tot vele volt per seconde.

Wanneer de polarisatiesnelheid voldoende groot is, krijgt het stroomantwoord op deze potentiaalvariatie een piekvormig verloop, typisch voor een lineair of cyclisch voltammogram. De oorsprong van dit piekvormig verloop onder stationaire voorwaarden ligt in de combinatie van de toenemende omzetting van het elektroactieve bestanddeel met positiever of negatiever wordende potentiaal en de variatie van de aanvoersnelheid ervan via diffusie, die evenredig is met zijn concentratiegradiënt aan het elektrode/celoplossing-grensvlak. De mathematische beschrijving van het volledige stroom-potentiaalverband verloopt via een oneindige reeks [116] maar wordt hier niet behandeld gezien ze niet aangewend wordt bij de analyse van de bekomen meetresultaten. Eenvoudiger en zeer frequent gebruikt is de vergelijking (2.1), volgens Sevcik-Randles [117-118], die het verloop van de piekstroom in functie van de polarisatiesnelheid weergeeft voor een reversibel systeem.

$$i_p = 0,4463nFAc_i \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_i^{1/2} \quad (2.1)$$

waarin i_p de piekstroom ($A \cdot m^{-2}$), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, F de constante van Faraday (96485 C mol^{-1}), A de elektrodeoppervlakte (m^2), c_i de concentratie van het elektroactieve bestanddeel O of R (mol m^{-3}), R de universele gasconstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T de temperatuur (K), v de polarisatiesnelheid ($V \cdot s^{-1}$) en D_i de diffusiecoëfficiënt van het elektroactieve bestanddeel O of R ($m^2 \cdot s^{-1}$) is.

Belangrijk bij de karakterisering van de elektrodereacties in de smelt is hun hieronder verder toegelichte reversibiliteit. Indien de elektrodereacties reversibel zijn kunnen een groot aantal vereenvoudigingen in de theoretische uitdrukkingen voor het stroom-potentiaalverloop aangebracht worden. Van belang in dit verband is ook het gegeven dat door Rüssel [86] wordt vooropgesteld dat redoxreacties tussen polyvalente elementen altijd in evenwicht zijn bij temperaturen hoger dan 898 K, zelfs als de temperatuur van het glas of de smelt wordt gewijzigd aan 10^3 K s^{-1} . Bij lagere temperaturen zal het enige tijd vergen vooraleer evenwicht bereikt wordt. Deze stelling volgt uit theoretische beschouwingen op basis van experimentele diffusiecoëfficiënten van ijzer in glassmelten.

Of de elektrontransferreacties aan de werkelektrode reversibel zijn kan gemakkelijk nagegaan worden aan de hand van de lineaire en cyclische voltammogrammen met behulp van de respectievelijke reversibiliteitscriteria. Onder een reversibele elektrochemische reactie wordt

in de voltammetrie een reactie verstaan die bij elke potentiaal in het voltammogram voldoet aan de vergelijking van Nernst (2.2) [119].

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_O}{a_R} \quad (2.2)$$

waarin E de potentiaal (V), E^0 de standaardpotentiaal (V), R de universele gasconstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T de temperatuur (K), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, F de constante van Faraday (96485 C mol^{-1}), a_O de activiteit van het oxidans en a_R de activiteit van het reductans aan het elektrodeoppervlak is.

Deze voorwaarde houdt in dat de reactie voldoende snel moet verlopen, zodat bij elke aangelegde potentiaal de concentraties van het oxidans en het reductans aan het elektrodeoppervlak in overeenstemming zijn met de ratio uit de vergelijking van Nernst en dus geen activeringspolarisatie aanwezig is. Wanneer de reactie onvoldoende snel verloopt, zal de vergelijking van Nernst niet geldig zijn en wordt een quasi-reversibele of irreversibele elektrochemische reactie bekomen. Bij reversibele reacties is het massatransport, dit is de aanvoer van elektroactief bestanddeel naar het elektrodeoppervlak, snelheidsbepalend en verloopt de stroom volledig transportgecontroleerd. Een dergelijk gedrag kan verwacht worden voor elektrodereacties in glassmelten gezien de hoge temperatuur de kinetische barrières mogelijk opheft.

Om de reversibiliteit van een elektrodereactie in een lineair of cyclisch voltammogram na te gaan worden door Brett [120] **vijf diagnostische criteria** vooropgesteld.

Vooreerst dient voor een reversibel systeem de piekstroom (I_p) evenredig te zijn met de vierkantswortel uit de polarisatiesnelheid. Dit is rechtstreeks af te leiden uit de vergelijking van Sevcik-Randles (2.1) en algemeen geldig voor een diffusiegelimiteerde stroom. Dit is dus een nodige maar geen voldoende voorwaarde voor een reversibel gedrag.

Een tweede criterium is dat de piekpotentiaal (E_p) onafhankelijk moet zijn van de polarisatiesnelheid (v). De potentiaal wordt immers op elk moment bepaald door de vergelijking van Nernst (2.2).

Uit de volledige mathematische behandeling volgt als derde criterium dat het potentiaalverschil tussen de piekpotentiaal (E_p) en de potentiaal op halve piekhoogte ($E_{p/2}$ bij $I=I_p/2$) gegeven wordt door

$$|E_p - E_{p/2}| = 2,2 \frac{RT}{nF} \quad (2.3)$$

Specifiek voor de cyclische voltammogrammen gelden de laatste twee criteria.

Het verschil tussen de piekpotentiaal horende bij de anodische piek ($E_{p,a}$) en de piekpotentiaal horende bij de kathodische piek ($E_{p,k}$) wordt gegeven door vergelijking (2.4).

$$E_{p,a} - E_{p,k} = 2,303 \frac{RT}{nF} \quad (2.4)$$

Betrekking (2.4) is slechts geldig indien de omkeerpotentiaal voldoende ver van de piekpotentiaal in de heengaande curve gekozen wordt. Anders is de positie van de piek in het terugkerend deel van het voltammogram enigszins afhankelijk van de omkeerpotentiaal (E_λ) [121-122]. Door Oldham [114] wordt een waarde van ($5RT/nF$) voorbij de piekpotentiaal in de heengaande curve vooropgesteld. Indien dit criterium niet in acht genomen wordt zouden volgens Brett [120] en Bard & Faulkner [112] slechts relatief kleine variaties in het potentiaalverschil, ongeveer 3mV bij 298 K, optreden. De impact van de gekozen omkeerpotentiaal op de piekpotentiaal van het terugkerende deel van het voltammogram onder de beschouwde experimentele omstandigheden kan eenvoudig nagetrokken worden door variatie van de omkeerpotentiaal binnen een meetreeks. Indien de omkeerpotentiaal toch te dicht bij de piekpotentiaal in de heengaande curve dient gekozen te worden omwille van volgende elektrochemische reacties kan vergelijking (2.4) hiervoor langs numerieke weg gecorrigeerd worden [112, 120].

Voor een perfect reversibel systeem dient tenslotte de verhouding van de piekstromen in heengaande en terugkerende potentiaalcyclus gelijk te zijn aan één

$$\left| \frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} \right| = 1 \quad (2.5)$$

Zoals bij het voorgaande criterium opgemerkt, is de vorm van de curve tijdens het terugkerende deel van de potentiaalcyclus telkens dezelfde indien de omkeerpotentiaal voldoende ver voorbij de piekpotentiaal in de heengaande curve genomen wordt. De omkeerpotentiaal beïnvloedt wel nog de positie van de piek ten opzichte van de stroomas in

deze terugkerende potentiaalcyclus. Om deze reden dient de piekstroom tijdens de terugkerende potentiaalcyclus gemeten te worden ten opzichte van een basislijn die een voortzetting is van de heengaande curve.

Ten slotte kan betreffende het begrip reversibiliteit en het verband met de gebruikte techniek het volgende opgemerkt worden. Zoals hoger vermeld wordt in de elektrochemie onder reversibel gedrag verstaan het feit dat de reactie voldoende snel verloopt zodat op elk moment de activiteitsverhouding van de elektroactieve species aan het elektrodeoppervlak in overeenstemming is met de vergelijking van Nernst. Dit houdt in dat de snelheid van de potentiaalvariatie ook een invloed kan hebben op het al of niet reversibel gedrag van een elektrochemische reactie. Zo is het bijvoorbeeld goed mogelijk dat een bepaalde elektrochemische reactie zich aan een stationaire elektrode bij een lagere polarisatiesnelheid perfect reversibel gedraagt, terwijl bij hogere polarisatiesnelheden quasi-reversibel of zelfs irreversibel gedrag waargenomen wordt. De kracht van cyclische en lineaire voltammetrie ligt dan ook juist in het brede gamma van mogelijke polarisatiesnelheden. Deze stelling gaat ook op bij een vergelijking tussen verschillende technieken zoals bijvoorbeeld bij vergelijking met metingen aan een hydrodynamische elektrode (zie verder). Bij roterende elektroden kan immers de aanvoer van elektroactief bestanddeel door verhogen van de rotatiesnelheid zodanig opgevoerd worden dat de heterogene elektrontransfer toch nog de traagste stap wordt of is, hetzelfde effect als verkregen door verhogen van de polarisatiesnelheid.

2.2 Vierkantsgolfvoltammetrie

Een van de belangrijkste kenmerken van cyclische voltammetrie is dat elke kathodische en anodische polarisatie een ononderbroken, continue sequentie van potentialen inhoudt in het volledige spanningsinterval dat aangewend kan worden. Bovendien neemt de scheiding tussen de piek in de heengaande en terugkerende potentiaalcyclus toe met stijgende temperatuur, zoals aangegeven in vergelijking (2.4) en dit gaat gepaard met een piekverbreding. Een aanwijzing voor dit laatste wordt gevonden in vergelijking (2.3). Deze effecten zorgen samen voor een duidelijke vermindering van de gevoeligheid en de resolutie van cyclische voltammetrie bij verhoogde temperatuur en sluiten in sommige gevallen zelfs het gebruik ervan uit. Deze gebreken kunnen voor een deel weggewerkt worden door gebruik te maken van pulsvoltammetrische technieken. Hierin wordt de potentiaalvariatie zo aangepast dat polarisatie en bijbehorende stroommeting gebeuren via, respectievelijk tijdens, zeer korte

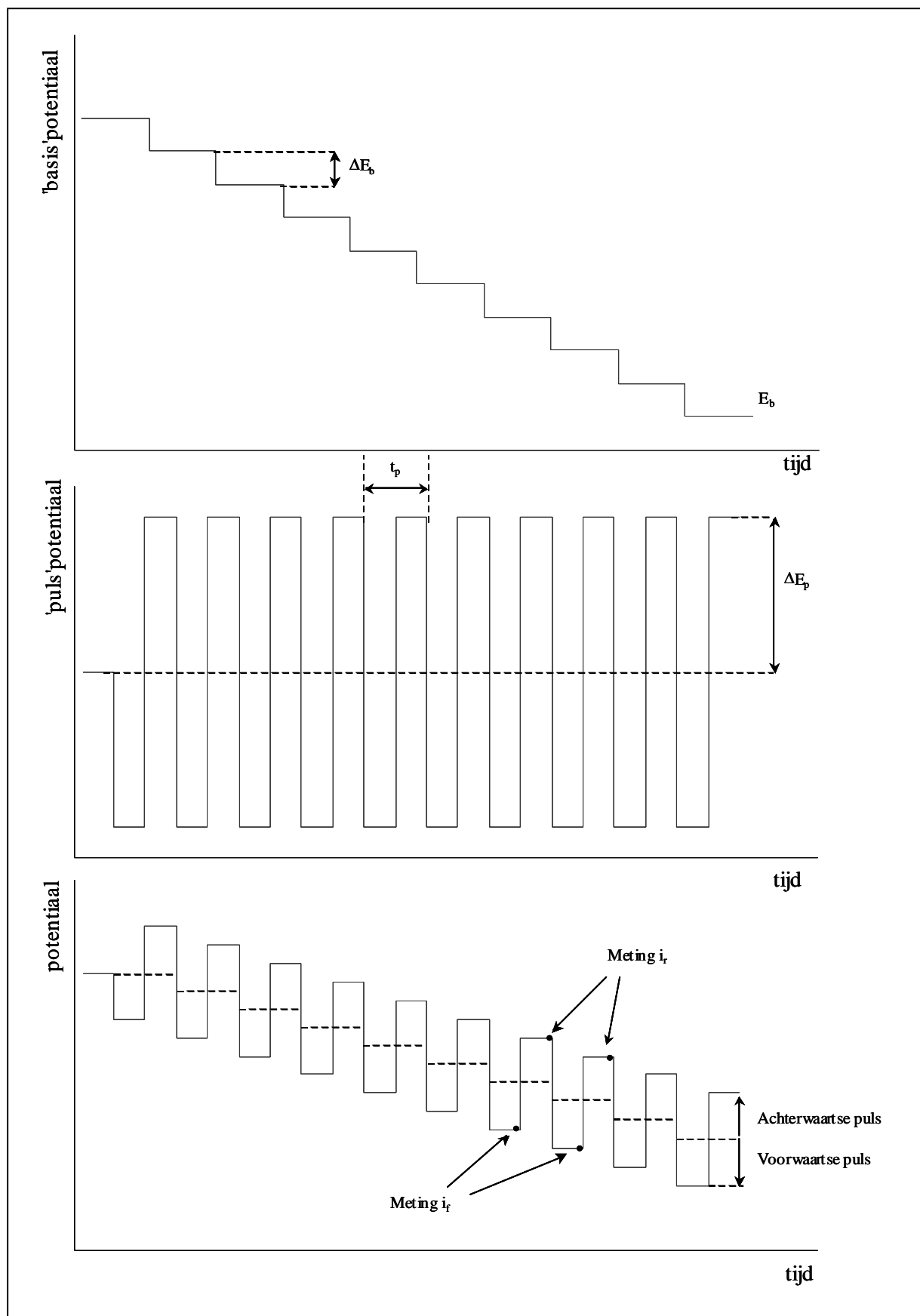
pulsen. Verschillende varianten van pulsvoltammetrie werden ontwikkeld en uitgetest in het onderzoek van redoxevenwichten in glassmelten [123-128]. De meest succesvolle modificatie blijkt vierkantsgolfvoltammetrie, geïntroduceerd in het milieu van gesmolten glas en diepgaand onderzocht door Rüssel et al. [83-86, 88-96, 98-105, 129-131]. Gezien het belang van vierkantsgolfvoltammetrie voor elektrochemisch onderzoek in glassmelten zal deze techniek hier uitgebreid toegelicht worden.

In vierkantsgolfvoltammetrie (Eng. : Square wave voltammetry, SWV) wordt op een trapvormige potentiaalhelling, de basispotentiaal E_b , een symmetrische vierkantsgolf gesuperponeerd, schematisch voorgesteld in figuur 2.1 [132]. De superpositie geschiedt zodanig dat de voorwaartse puls van de vierkantsgolf samenvalt met de eerste helft van de trede. De amplitude van de vierkantsgolfpuls is ΔE_p , typisch 50mV, en de traphoogte van de basispotentiaal ΔE_b . De duur t_p van de vierkantsgolfcyclus is gelijk aan de tijd dat de basispotentiaal constant blijft, namelijk de lengte van één trede. De vierkantsgolffrequentie f is dan $1/t_p$, uitgedrukt in hertz (Hz). Gedurende een vierkantsgolfcyclus verandert de resulterende potentiaal tweemaal. Een potentiaalpul in de polarisatierichting van de basispotentiaal wordt een voorwaartse of heengaande puls genoemd, één in de tegenovergestelde richting een achterwaartse of terugkerende puls. De stroom wordt tweemaal gemeten tijdens een vierkantsgolfcyclus of trede, éénmaal op het einde van de voorwaartse puls overeenkomend met het midden van de trede en éénmaal op het einde van de terugkerende puls overeenkomend met het einde van de trede. Tijdens een potentiaalpul kan een stroom bestaande uit een Faraday- en een capacitieve bijdrage vloeien. De Faraday-stroom ontstaat door een redoxreactie terwijl de capacitieve stroom voortvloeit uit de ladingsvariatie van de dubbellaagcapaciteit van het elektrolyt/elektrode-grensvlak. De capacitieve pulsstroom daalt exponentieel in functie van de tijd volgens

$$I = \frac{\Delta E}{R_{opl}} e^{-\frac{t}{R_{opl}C_d}} \quad (2.6)$$

waarin I de capacitieve stroom (A), ΔE het aangelegde potentiaalverschil (V), R_{opl} de niet gecompenseerde weerstand van de oplossing (Ω), t de tijd (s) en C_d de dubbellaagcapaciteit (F) is.

De Faraday-stroom daalt omgekeerd evenredig met de vierkantswortel uit de tijd, onder de voorwaarde dat de reactie diffusiegecontroleerd verloopt (zie verder). Op het einde van elke



Figuur 2.1 Schematische voorstelling van het potentiaalprogramma tijdens een vierkantsgolf-voltammetrisch experiment.

potentiaalpulss zal de relatieve bijdrage van de Faraday-stroom tot de totale stroom sterk gestegen zijn. Dit betekent dat de signaal/achtergrond-verhouding op het einde van de puls veel groter is dan in het begin, wat leidt tot een toename van de gevoeligheid van deze techniek. De bijdrage van de capacitieve stroom kan nog verder geminimaliseerd worden door de pulstijd ($= \frac{1}{2} t_p$) te verhogen of dus de vierkantsgolffrequentie te verlagen. Dit vermindert wel de gevoeligheid aangezien ook de Faraday-stroom lager zal zijn en het vergroot de opnametijd.

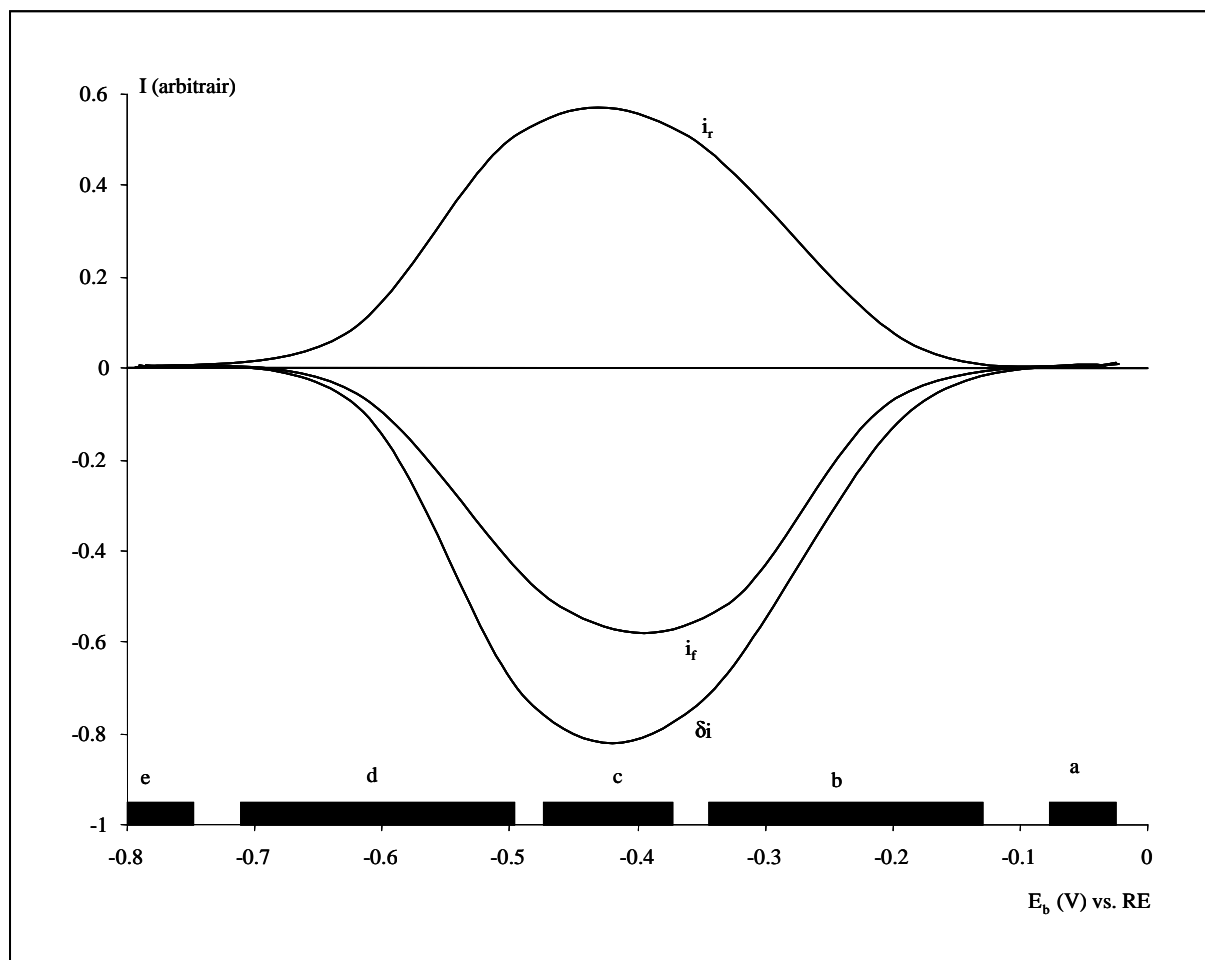
2.2.1 Kwalitatieve behandeling

In een vierkantsgolfvoltammogram wordt in het algemeen de verschilstroom (δi) tussen de voorwaartse en terugkerende puls uitgezet tegenover de basispotentiaal. In figuur 2.2 zijn schematisch de voorwaartse en de terugkerende pulsstroom, respectievelijk i_f en i_r , weergegeven tegenover de basispotentiaal ter illustratie bij een kwalitatieve beschouwing van een vierkantsgolfvoltammogram. Hierbij zal de bijdrage van de capacitieve stroom tot de gemeten stroom verwaarloosd worden. Voor de kwalitatieve verklaring van het piekvormig verloop van de drie curven kunnen in figuur 2.2 zes potentiaalgebieden onderscheiden worden.

Er wordt verondersteld dat de celoplossing enkel het oxidans Ox bevat als elektroactief bestanddeel en dat de beschouwde redoxreacties reversibel verlopen. Het doorlopen potentiaalgebied (800mV) wordt zodanig gekozen dat aan het oppervlak van de werkelektrode het elektroactieve species volledig in de geoxideerde vorm is bij de beginpotentiaal en volledig in de gereduceerde vorm bij de eindpotentiaal, respectievelijk de willekeurig gekozen waarden van 0 en $-0,8$ V vs. een referentie-elektrode (RE).

In potentiaalgebied a, vóór het begin van het experiment bij een potentiaal van 0 V vs. RE, is het elektroactieve species overal in zijn geoxideerde vorm, Ox. Bij de start van de polarisatie levert een potentiaalpulss in voorwaartse zin, dit is hier een meer negatieve waarde, een potentiaal op die niet voldoende is om een meetbare reductie van Ox te verkrijgen. Het evenwicht van de reactie (2.7) aan de werkelektrode is nog altijd naar links verschoven.





Figuur 2.2 Een arbitrair vierkantsgolfvoltammogram met een piekpotentiaal bij circa -0,4 V vs. RE.

Gezien nauwelijks elektrontransfer plaatsgrijpt is i_r zo goed als nul. Daar tevens verondersteld werd dat bij de beginpotentiaal de gereduceerde vorm, Red, niet in oplossing aanwezig is levert een potentiaalpulst in de terugkerende zin dus ook geen stroom op en is i_r eveneens gelijk aan nul, zodat de verschilstroom δi ook nul blijft.

In het begin van potentiaalgebied b wordt de basispotentiaal voldoende negatief opdat de gesuperponeerde puls het evenwicht van reactie (2.7) in geringe mate doet verschuiven naar rechts, in overeenstemming met de vergelijking van Nernst. Een kleine fractie van Ox dicht bij het elektrodeoppervlak is aanwezig in gereduceerde toestand. Gedurende de voorwaartse puls vloeien elektronen van de elektrode naar het elektroactieve species resulterend in een kathodische stroom, $i_f < 0$. Deze stroom zal hoger worden naarmate de aangelegde basispotentiaal negatiever wordt omdat de DC-stroom-potentiaalcurve steiler wordt. Een groot deel van de gereduceerde component Red, gevormd tijdens de voorwaartse puls van de vierkantsgolfcyclus, wordt terug omgezet in de geoxideerde toestand tijdens de terugkerende

puls. Dit veroorzaakt een positieve stroom die nagenoeg gelijk is in absolute waarde aan de negatieve stroom die vloeide tijdens de voorafgaande voorwaartse puls, $i_r > 0$ en $i_r \approx -i_f$. Bij iets negatievere basispotentialen in gebied b veroorzaakt ook de basispotentiaal een reductie van Ox en wordt de verhouding $[Ox]/[Red]$ aan het elektrodeoppervlak kleiner met negatiever wordende potentiaal. De invloed van de aangelegde pulsen blijft kwalitatief dezelfde bekeken ten opzichte van de $[Ox]/[Red]$ -verhouding gecreëerd door de basispotentiaal.

In potentiaalgebied c heeft de basispotentiaal een waarde dicht bij de halfwaardepotentiaal ($E_{1/2}$) van de bestudeerde elektrodereactie, waar de helling van een klassieke DC-voltammetrische curve het grootst is. Bij de halfwaardepotentiaal zelf zijn geoxideerde en gereduceerde vorm van het elektroactief bestanddeel in dezelfde concentratie aanwezig aan het elektrodeoppervlak. Een puls in de voorwaartse zin levert theoretisch de grootst mogelijke stroom wanneer $E_b + \Delta E_p/2 = E_{1/2}$. Vermits de basispotentiaal in discrete stappen ΔE_b gevarieerd wordt, wordt in de praktijk de hoogste kathodische stroom i_f waargenomen wanneer het midden van de aangelegde puls het dichtst bij $E_{1/2}$ ligt. Volgens een volledig analoge redenering wordt de hoogste anodische stroom bekomen wanneer het midden van de terugkerende puls het dichtst bij $E_{1/2}$ ligt en dit is steeds bij een andere basispotentiaal dan voor de heengaande puls.

Bij potentialen negatiever dan het gebied waarin i_f en i_r hun maximale waarde bereiken, dit is in potentiaalgebieden d en e, zijn de stroom-potentiaalverbanden de spiegelbeelden van de verbanden in de gebieden a en b. De reden is dat de rol die Ox speelt in laatstgenoemde gebieden overgenomen wordt door Red dat overeenkomstig de betrekking van Nernst in overwegende mate aan het elektrodeoppervlak aanwezig is in gebieden d en e.

De pieken in i_f en i_r zijn doorgaans niet exact gelegen bij de halfwaardepotentiaal van de elektrodereactie vermits dit enkel zo is wanneer ΔE_p voldoende klein is en de basispotentiaal bij toeval zou samenvallen met de halfwaardepotentiaal. In de praktijk zal dit zelden het geval zijn en dan zal de piek in i_f bij een meer positieve en de piek in i_r bij een meer negatieve potentiaal liggen dan de halfwaardepotentiaal bij polarisatie in kathodische zin (omgekeerd bij polarisatie in anodische zin). Naarmate ΔE_p groter wordt verschuiven de basispotentialen van de maximale i_f en i_r in positieve, respectievelijk negatieve zin bij kathodische polarisatie (omgekeerd bij anodische polarisatie). De i_r -curve wordt afgetrokken van de curve voor i_f om

δi te berekenen. In de δi -curve ligt er een scherpe piek bij de halfwaardepotential $E_{1/2}$ van de redoxreactie. Deze potentiaal stemt overeen met de formele potentiaal (E^0) van het redoxsysteem als de diffusiecoëfficiënten voor de geoxideerde en gereduceerde component van het redoxkoppel gelijk zijn. De piekhoogte is evenredig met de concentratie (zie verder). Deze techniek leidt tot een duidelijke verbetering van de gevoeligheid. Ten opzichte van b.v. differentiële pulsvoltammetrie [133] is dit ongeveer een factor vijf voor reversibele processen.

2.2.2 Kwantitatieve behandeling

Voor de interpretatie en de verwerking van de resultaten bekomen met vierkantsgolfvoltammetrie is een mathematische behandeling van de hierboven beschreven curven noodzakelijk

De potentiaal van de werkelektrode [134] gedurende de m^{de} potentiaalpulss (E_m) wordt gegeven door

$$E_m = E_s - \text{TRUNC} \left(\frac{m-1}{2} \right) \Delta E_b + (-1)^m \Delta E_p \quad (2.8)$$

waarin $m = 1, 2, 3, \dots$, E_s de startpotentiaal (V), ΔE_b de traphoogte van de basispotentiaal (V) en ΔE_p de amplitude van de vierkantsgolfpuls (V) is.

De evenwichtsconcentraties van de geoxideerde en gereduceerde vorm van het redoxkoppel aan het elektrodeoppervlak bij deze potentiaal worden voor een reversibel systeem bepaald door de vergelijking van Nernst (2.2). De stroom die vloeit bij deze potentiaal hangt niet alleen van de concentraties van de elektroactieve species af maar ook van de concentratiegradiënt ervan en dus van de concentraties aan het elektrodeoppervlak bekomen tijdens de voorafgaande cyclus en van de diffusiesnelheid van de elektroactieve bestanddelen. Om de stroom die vloeit tijdens de m^{de} potentiaalpulss, al naargelang voorwaarts of terugkerend, te berekenen kan het superpositietheorema toegepast worden op de m potentiaalpulsen. De uitwerking van dit probleem is gegeven in [135-137]. Hierbij worden de volgende randvoorwaarden gesteld (reductiereactie als voorbeeld) :

- de werkelektrode is vlak met een oppervlakte A (m^2);
- de diffusie van oxidans en reductans is semi-oneindig en lineair;
- de redoxreactie is volledig reversibel;

- bij de beginpotentiala is het elektroactieve species alleen aanwezig in de geoxideerde vorm, de concentratie is c_{ox} ;
- er vloeit geen capacatieve stroom;
- ΔE_p is kleiner dan RT/nF .

De stroom die vloeit tijdens de m^{de} potentiaal puls i_m wordt dan gegeven door

$$i_m = nFAc_{ox} \sqrt{\frac{D_{ox}}{\pi \frac{1}{2} t_p}} \sum_{j=1}^m \frac{Q_{m-1} - Q_m}{\sqrt{m-j+1}} \quad (2.9)$$

waarin

$$Q_m = \frac{\varepsilon_m}{1 + \varepsilon_m} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_m = \exp \left\{ \frac{nF(E_m - E_{1/2})}{RT} \right\} \quad (2.11)$$

en de andere symbolen de eerder vermelde betekenis hebben.

De verschilstroom δi uit de experimentele voltammogrammen kan berekend worden door $i_{m=even}$ af te trekken van de voorafgaande i_{m-1} . De piekstroom in de verschilstroomcurve wordt gegeven door

$$\delta i_p = \frac{0,3n^2 F^2 A c_{ox} \Delta E_p}{RT} \sqrt{\frac{D_{ox}}{\pi \frac{1}{2} t_p}} \quad (2.12)$$

Uit de afleiding [138-140] volgt ook nog dat de piekbreedte op halve hoogte bij $\Delta E_p < 0,5 RT/nF$ gegeven wordt door vergelijking (2.13).

$$W = 3,53 \frac{RT}{nF} \quad (2.13)$$

Vergelijking (2.12) toont dat ΔE_p en t_p een directe invloed hebben op de piekstroom, terwijl ΔE_b geen invloed heeft op het voltammogram tenzij op het aantal datapunten. De piekhoogte is evenredig met de bulkconcentratie van het elektroactieve bestanddeel. Belangrijk is dat de gevoeligheid kan gevarieerd worden door aanpassing van de vierkantsgolffrequentie. De optimale keuze van f wordt bepaald door twee concurrerende effecten. Verlagen van f , dit is verhogen van t_p , zorgt voor een kleinere interferentie van het opladen van de dubbellaag. Anderzijds wordt bij een lagere f ook een lagere stroom gemeten, wat de gevoeligheid vermindert en de tijd voor een opname (t_s) vergroot, zie vergelijking (2.14).

$$t_s = \frac{(E_e - E_s + \Delta E_b)t_p}{\Delta E_b} = \frac{(E_e - E_s + \Delta E_b)}{\Delta E_b f} \quad (2.14)$$

waarin E_e de eindpotential (V) is en de overige symbolen de eerder vermelde betekenis hebben.

De piekhoogte in de verschilstroomcurve is ook evenredig met de grootte van het oppervlak van de werkelektrode, het kwadraat van het aantal uitgewisselde elektronen en de vierkantswortel uit de diffusiecoëfficiënt. De waarde van een van deze grootheden zal kunnen bepaald worden uit de piekhoogte indien de overige gekend zijn. Uit vergelijking (2.13) blijkt dat de piekbreedte beïnvloed wordt door de temperatuur. Bij de hoge temperaturen nodig voor glassmelten worden de verschilstroomcurves relatief breed.

Voor quasi-reversibele elektrode reacties of reacties met voorafgaande en volgende relatief trage chemische stappen, b.v. adsorptie- en desorptiestappen, werden de theoretische uitdrukkingen ook afgeleid [141-142]. De vergelijkingen voor deze stromen zijn veel gecompliceerder en dikwijls worden softwarepakketten aangewend voor de simulatie en analyse ervan.

Voor het nagaan van de reversibiliteit van een elektrode reactie aan de hand van vierkantsgolfvoltageammogrammen kunnen uit het voorgaande een viertal criteria afgeleid worden. Als de redoxreactie reversibel is zal een piekvormig verloop teruggevonden worden voor zowel i_f als i_r in functie van de basispotential. De verschilstroomcurve δi zal in het reversibele geval een bijna volledig symmetrische piek vertonen. Daarnaast zal de piekpotential onafhankelijk zijn van de gebruikte frequentie en volgens vergelijking (2.12) geeft uitzetten van de piekstroom δi_p in functie van de vierkantswortel uit de frequentie, indachtig dat f gelijk is aan $1/t_p$, een lineair verband voor een reversibel systeem. De laatste twee criteria zijn gemakkelijk grafisch toegankelijk. Voor de eerste twee lijkt enkel een kwalitatieve behandeling mogelijk. Doch met softwarepakketten voor elektrochemische analyse kunnen de theoretische vierkantsgolfvoltageammogrammen voor reversibele, quasi-reversibele, ... elektrode reacties berekend worden voor variabele waarden van de experimentele parameters en vergeleken met de opgenomen voltageammogrammen. Op deze manier krijgen ook deze twee criteria een beslissend karakter.

2.3 Steady-state voltammetrie

Met voltammetrische technieken wordt de onderlinge afhankelijkheid van elektrodepotentiaal en stroom bestudeerd. Gewoonlijk is tijd hierbij een derde, dikwijls complicerende factor zodat voltammetrie meer algemeen kan beschouwd worden de onderlinge verbanden tussen drie variabelen namelijk potentiaal, stroom en tijd te behandelen. Steady-state voltammogrammen zijn daarentegen eenvoudiger omdat stroom en potentiaal met elkaar in een uniek verband gebracht worden zonder dat tijd een variabele is⁴.

Een **steady-state** is een toestand waarin geen enkele relevante eigenschap van het systeem (concentraties, fluxdensiteiten, ...) wijzigt, ondanks het transport tussen verschillende gebieden van de oplossing. Noch de potentiaal of stroom noch de oppervlakconcentraties van de elektroactieve bestanddelen veranderen met de tijd wanneer een elektrode een steady-state-toestand aanneemt. De onveranderlijkheid van de relevante eigenschappen is geldig voor gebieden in de buurt van het elektrodeoppervlak maar niet noodzakelijk voor de hele cel. Een steady-state is geen evenwichtstoestand. In een evenwichtstoestand zijn de eigenschappen niet alleen constant maar ook uniform⁵. Bij deze laatste is dus geen netto transfer mogelijk, de netto fluxdensiteiten zijn overal nul.

Er zijn verschillende elektrodeconfiguraties die aanleiding geven tot een steady-state toestand. De meest gebruikelijke zijn de roterende (ring)schijfelektrode, de ultra-micro elektrode, de dunne-laagcel, de membraanpermeatiecel en de wall-jet elektrode. De roterende schijfelektrode zal hier kort besproken worden. In dit werk werd een dergelijke configuratie ontwikkeld voor toepassing in gesmolten glas of email.

Een roterende schijfelektrode bestaat uit een schijf van een metaal of koolstof ingelegd in het midden van een veel grotere coplanaire schijf van een isolerend materiaal die het uiteinde vormt van een cilinder (zie verder hoofdstuk 3). Deze cilinder, met zijn uiteinde gedompeld in een relatief grote hoeveelheid vloeistof, wordt geroteerd om zijn centrale verticale as tegen een snelheid hoog genoeg om een steady-state te bereiken en anderzijds niet te hoog zodat geen turbulentie in de vloeistof ontstaat. Een typische rotatiesnelheid bedraagt 1000

⁴ Dit is een eerste benadering. Verder zal blijken dat de variabele tijd in de experimenten voorkomt als de rotatiesnelheid of de snelheid van beweging van de oplossing ten opzichte van de elektrode [112].

⁵ Constant betekent onveranderlijk in de tijd, uniform betekent onveranderlijk met de afstand.

omwentelingen per minuut. De solventmoleculen grenzend aan het elektrodeoppervlak draaien met dezelfde snelheid mee door de wrijving tussen de oplossing en de elektrode. Moleculaire lagen, steeds verder van het elektrodeoppervlak verwijderd, worden onderworpen aan een toenemende centrifugaalkracht en worden radiaal weggeslingerd volgens spiraalvormige banen. Dit vermindert de druk in de nabijheid van het elektrodeoppervlak en de resulterende drukgradiënt veroorzaakt opwaartse convectie naar de elektrode toe. Eenmaal een stabiele rotatiesnelheid wordt bereikt, circuleert de oplossing opwaarts naar het elektrodeoppervlak, dan radiaal naar buiten en terug naar de bodem van de recipiënt. Dit wordt een hydrodynamische⁶ steady-state genoemd.

Een roterende schijfelektrode bereikt bijgevolg een steady-state door combinatie van convectie en diffusie van het elektroactief bestanddeel naar het elektrodeoppervlak. Een steady-state zorgt ervoor dat in een deel van het voltammogram de stroom onafhankelijk is van de potentiaal, gedefinieerd als limietstroomplateaus. Bij een roterende schijfelektrode voldoet de limietstroom die correspondeert met deze plateaus aan de vergelijking van Levich (2.15) [112, 143].

$$I_l = 0,620nFA \left(\frac{d}{\eta} \right)^{1/6} D_i^{2/3} \omega^{1/2} c_i \quad (2.15)$$

waarin I_l de limietstroom (A), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, F de constante van Faraday (96485 C mol^{-1}), A de elektrodeoppervlakte (m^2), d de dichtheid (kg m^{-3}), η de viscositeit (Pas), D_i de diffusiecoëfficiënt van het elektroactieve bestanddeel O of R ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), ω de rotatiesnelheid van de elektrode (rad s^{-1}) en c_i de concentratie van het elektroactieve species O of R in de oplossing (mol m^{-3}).

De dikte van de diffusielaag δ_0 wordt in dit geval gegeven door [112]

$$\delta_0 = 1,61 D_i^{1/3} \omega^{-1/2} \left(\frac{\eta}{d} \right)^{1/6} \quad (2.16)$$

Dit is benaderend de dikte van de solventlaag die meedraait met dezelfde snelheid als de elektrode en waarbinnen geen transport van elektroactief bestanddeel door convectie plaatsgrijpt maar enkel door diffusie.

⁶ De hydrodynamica is de wetenschap van vloeistof in beweging.

Om een steady-state toestand en dus ook de limietstromen te verkrijgen dient de vloeistofbeweging in de cel laminair te zijn. De vloeistofbeweging wordt algemeen gekarakteriseerd door het Reynolds-getal, een dimensieloze parameter gegeven door

$$R_e = \frac{vl}{\nu} \quad (2.17)$$

waarin v de snelheid van de vloeistof (cm s^{-1}), l de karakteristieke dimensie van het bewegend voorwerp (cm) en ν de kinematische viscositeit⁷ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is.

Voor een roterende schijfelektrode wordt dit

$$R_e = \frac{\omega r_l^2}{\nu} \quad (2.18)$$

waarin ω de rotatiesnelheid van de elektrode (rad s^{-1}), r_l de straal van de schijfelektrode (cm) en ν de kinematische viscositeit ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) is.

Vloeistofstromen blijven laminair als hun karakteristiek Reynolds-getal een zekere kritische waarde $R_{e,cr}$ niet overschrijdt. Deze kritische waarde bedraagt ongeveer $2 \cdot 10^5$ [144-145]. Wanneer $R_e > R_{e,cr}$ wordt de vloeistofbeweging turbulent. Anderzijds mag de rotatiesnelheid ook niet te laag zijn. Voor de limietstromen wordt immers een steady-state concentratie van het elektroactieve bestanddeel aan het elektrodeoppervlak verondersteld. Indien de polarisatiesnelheid nu relatief hoog is in verhouding tot de rotatiesnelheid, wordt deze toestand niet bereikt en zullen de stroom-potentiaalcurven een piekvormig verloop vertonen, zoals bij non-steady-state technieken als cyclische of lineaire voltammetrie. Daarnaast is ook de hydrodynamische grenslaag, dit is de vloeistoflaag waarin alle snelheidsgradiënten voorkomen, afhankelijk van de rotatiesnelheid. De dikte van deze laag [143] wordt gegeven door

$$y_h = 3,6 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad (2.19)$$

waarin y_h de hydrodynamische grenslaagdikte (cm) met snelheidscomponenten die 20% afwijken van hun waarde op oneindige afstand van het elektrodeoppervlak, ν de kinematische viscositeit ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) en ω de rotatiesnelheid (rad s^{-1}) is.

⁷ Dit is de viscositeit gedeeld door de dichtheid van de vloeistof (η/d).

Indien de rotatiesnelheid afneemt, wordt de hydrodynamische grenslaag dikker. Wanneer deze laatste de straal van de elektrode benadert, vervallen de approximaties gemaakt in de afleiding van vergelijking (2.15). Combinatie van beide grensvoorwaarden voor de rotatiesnelheid levert dan het volgende interval voor rotatiesnelheden waarbinnen de klassieke vergelijkingen geldig blijven [143, 146]

$$10 \frac{v}{r_l^2} < \omega < 2 \cdot 10^5 \frac{v}{r_l^2} \quad (2.20)$$

Naarmate men zich verder buiten dit gebied begeeft zijn grotere afwijkingen van het Levich-gedrag te verwachten.

Uit vergelijkingen (2.16) en (2.19) volgt nog de relatieve waarde van de dikte van de diffusielag ten opzichte van de hydrodynamische grenslaag

$$\delta_0 \approx 0.5 \left(\frac{D_i}{v} \right)^{1/3} y_h \quad (2.21)$$

Deze laatste twee karakteristieken evenals het interval voor de rotatiesnelheid zullen verder grondig besproken worden voor glassmeltten gezien de sterk verschillende waarden voor dichtheid, viscositeit en diffusiecoëfficiënten in vergelijking met een waterig milieu.

2.4 Chronoamperometrie

Het aanleggen van een plotse potentiaalverandering aan een werkelektrode en het meten van de resulterende stroom is wellicht het meest elementaire voltammetrische experiment. Voor een reversibele anodische reactie wordt de evolutie van de stroom in functie van de tijd gegeven door [147-148]

$$I = \frac{nFAc_R \sqrt{D_R}}{\sqrt{\pi t} \left[1 + e^{\frac{nF}{RT}(E_{1/2} - E)} \right]} \quad (2.22)$$

waarin I de gemeten stroom (A), n het aantal uitgewisselde elektronen in de reactie, F de constante van Faraday (96485 C mol⁻¹), A de elektrodeoppervlakte (m²), c_R de concentratie van het electroactieve species in de oplossing (mol m⁻³), D_R de diffusiecoëfficiënt van het reductans (m² s⁻¹), t de tijd (s), R de universele gasconstante (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T de temperatuur (K), E_{1/2} de halfwaardepotentiaal van de elektrodereactie (V) en E de aangelegde potentiaal (V) is.

Volgens vergelijking (2.22) daalt de chronoamperometrische stroom voor een reversibel proces omgekeerd evenredig met de vierkantswortel uit de tijd. Daarnaast hangt deze stroom ook af van de grootte van de potentiaalstap E . Bij een voldoende grote potentiaalstap kan de exponentiële term in (2.22) verwaarloosd worden zodat de Cottrell-vergelijking (2.23) overblijft [114].

$$I = nFAc_R \sqrt{\frac{D_R}{\pi t}} \quad (2.23)$$

Aan een roterende schijfelektrode is de Cottrell-vergelijking niet geldig [149]. In dit geval is er geen uitbreidende diffusielaag aan het elektrodeoppervlak. Door het roteren van de elektrode is er een constante aan- en afvoer van elektroactief bestanddeel. De stroom zal dus niet dalen in functie van de tijd maar een constante transportgelimiteerde waarde aannemen (zie hoofdstukdeel 2.3). Continu meten van deze stroom in functie van de tijd maakt concentratiebepaling van het elektroactief bestanddeel mogelijk. Volgens de vergelijking van Levich is de limietstroom lineair afhankelijk van de concentratie.

Door de eenvoud van chronoamperometrie wordt deze techniek in eerste instantie toegepast voor het karakteriseren en uittesten van de roterende schijfelektrodeconfiguratie voor glassmelten die ontwikkeld werd in dit werk.

Hoofdstuk 3

Ontwerp van de experimentele opstelling

3.1 Inleiding

Het werken met gesmolten glasachtige materialen en het uitvoeren van elektrochemische metingen hierin brengt experimentele condities mee waaraan fundamentele en technische complicaties gekoppeld zijn die bij de experimentele opbouw grondig bestudeerd dienen te worden.

Een eerste complicatie vormt het noodzakelijke temperatuurinterval van tenminste 1000 tot 1500 K. Dit vereist dat de elektrochemische metingen uitgevoerd worden in een ovenkamer. Op zich vormt deze voorwaarde geen probleem. Voor een nauwkeurige, homogene en snelle temperatuursinstelling wordt echter gebruik gemaakt van een elektrische weerstandsoven van relatief groot vermogen. Het aanwenden van netspanning en het in- en uitschakelen kunnen ruis veroorzaken in de voltammetrische metingen. Een tweede aandachtspunt is de temperatuurmeting. De elektrodereacties zijn temperatuurafhankelijk en nauwkeurige meting van de temperatuur in de glassmelt zelf dringt zich op, wat niet evident is in dit corrosieve milieu in combinatie met elektrochemische experimenten. Daarnaast is in een ovenkamer een visuele controle van de positie van cel en elektroden niet meer mogelijk boven een bepaalde temperatuur. Een betrouwbare en robuuste elektrodeconfiguratie samen met een geschikte

onderdompelprocedure zijn noodzakelijke vereisten om onder deze experimentele condities bijkomende complicaties zoals rechtstreeks contact tussen de elektroden, ombuigen of afbreken van een elektrode, kantelen van de cel, ... te vermijden. Voor de constructie van de werkelektrode, referentie-elektrode en tegenelektrode zijn relatief weinig standaardprocedures beschreven in vergelijking met literatuur betreffende metingen bij kamertemperatuur. Voor elk van de drie elektroden werd in dit werk een nieuwe opbouw ontwikkeld. Enerzijds gebeurde dit omdat een aantal veel vermelde problemen in de literatuur op een eenvoudige wijze kunnen opgelost worden en anderzijds werden een aantal nieuwe eisen gesteld met het oog op de ontwikkeling van een roterende schijfelektrode voor gesmolten silicaatmilieu. Gezien het innoverend karakter van verschillende onderdelen van de experimentele opstelling worden deze gedetailleerd beschreven in dit hoofdstuk.

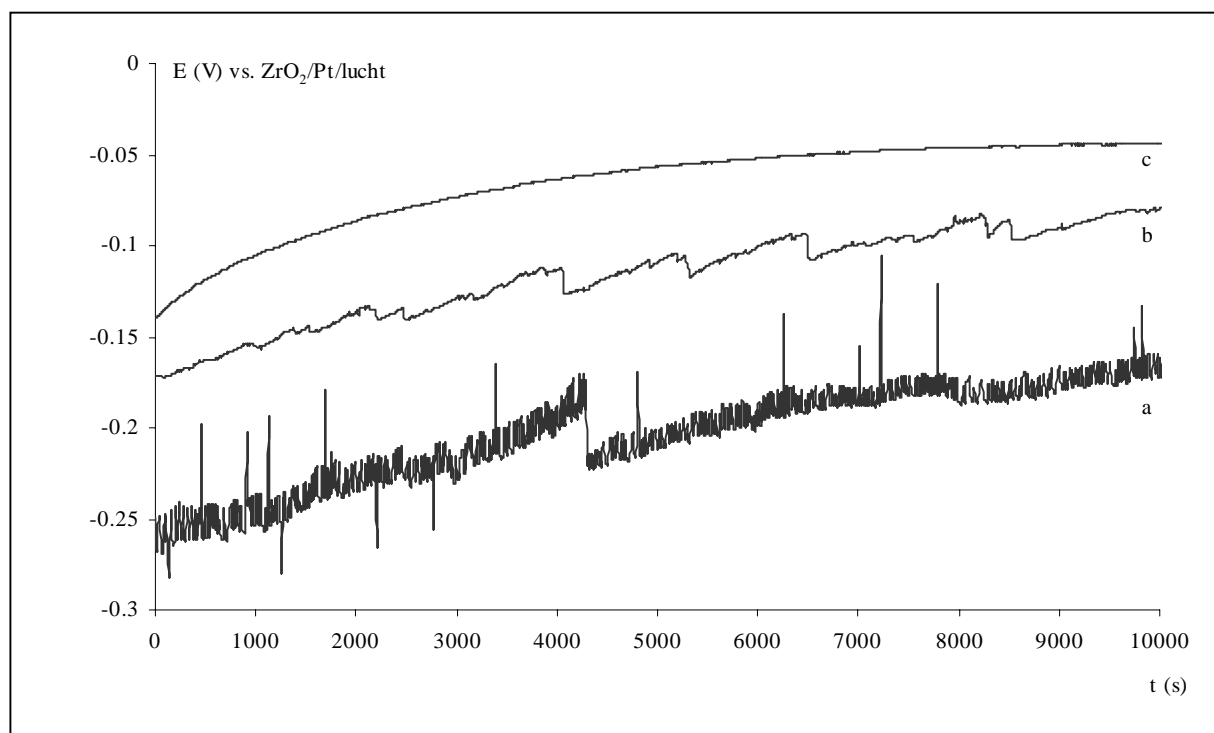
3.2 De oven

Een drietal oventypes, namelijk elektrische weerstandsovens, gasovens en inductieovens, kunnen vanuit louter technisch oogpunt aangewend worden om een temperatuur van 1000 tot 1500 K te bereiken. Gasovens zijn commercieel minder beschikbaar voor de kleinere ovenkamers, gebruikt op laboratoriumschaal, en ook minder geschikt dan de twee andere types om eenvoudig een zeer homogene temperatuur in de kamer te bekomen. Inductieovens zijn anderzijds heel geschikt voor het opwarmen van kleine hoeveelheden glas en laten tevens zeer korte opwarmtijden toe. Het werkingsprincipe, namelijk het laten inwerken van een wisselend magnetisch veld op de dipoolmomenten van de moleculen in het glas of smelt, valt echter niet te combineren met elektrochemische metingen in dezelfde smelt. De wisselende magnetische flux zal immers ook elektrische stromen en spanningen induceren in het circuit van de meetelektroden, overeenkomstig de inductiewet van Faraday of Ampère-Maxwell [150], en zo de elektrochemische metingen beïnvloeden of zelfs verstoren.

In dit werk wordt geopteerd voor een elektrische weerstandsoven. Er wordt gewerkt in een verticale buisoven van Heraeus, type ref 1.1, met een maximale werkingstemperatuur van 1623 K. Een verticale configuratie vereenvoudigde de indompelprocedure van de elektroden in de smelt en de robuuste positionering van de elektroden zoals verder in dit hoofdstuk zal blijken. Zowel de wisselspanningsbron als de discontinue sturing van de temperatuurregeling in de oven werden nader onderzocht in het licht van elektromagnetische interferenties op de

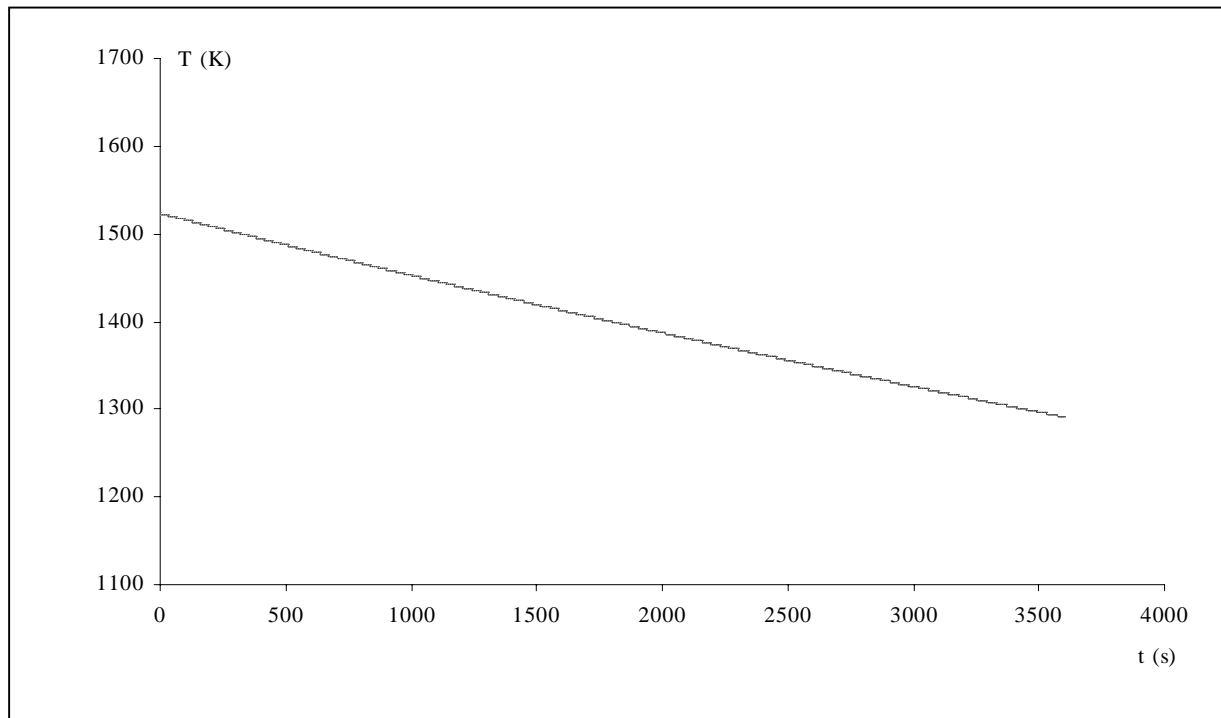
elektrochemische experimenten. Van beiden kunnen interferenties verwacht worden en deze worden ook effectief vastgesteld.

Een meting van de openklempotentiaal van een platina-elektrode in het basisemail (samenstelling : zie hoofdstuk 4) bij 1473 K is weergegeven in figuur 3.1 a. Dit resultaat toont duidelijke interferenties op het signaal van de werkelektrode die volledig konden toegeschreven worden aan de oven. Om hieraan te verhelpen wordt in de literatuur [151-152] dikwijls de oven uitgeschakeld tijdens de elektrochemische meting en wordt gecorrigeerd voor de temperatuurdaling gedurende de meting. In figuur 3.2 is de afkoelkarakteristiek van een emailsmelt in de gebruikte opstelling afgebeeld. Deze curve werd opgenomen door de oven geladen met kroes, referentie- en tegenelektrode eerst op te warmen tot 1523 K en dan na één uur bij deze temperatuur de oven uit te schakelen en de temperatuur van de emailsmelt elke minuut uit te lezen met behulp van een optische temperatuursensor (zie verder) via de opening voor de werkelektrode in de koelmantel. De curve toont aan dat slechts zeer kortstondige experimenten mogelijk zijn zonder temperatuurcorrectie.



Figuur 3.1 Verloop van de open-klempotentiaal van een platina-elektrode ($\varnothing = 3,0$ mm) met de tijd na onderdompeling in het basisemail bij 1473 K gemeten

- (a) in de commerciële ovenconfiguratie (over 100 mV verschoven op E-as),
- (b) met ingebouwde kooi van Faraday (over 35 mV verschoven op E-as) en
- (c) in oven met gelijkspanningsbron gecombineerd met continue PID-regeling.



Figuur 3.2 Afkoelkarakteristiek van een emailsmelt in de gebruikte opstelling, bepaald met een optische temperatuursensor.

Om de dataverwerking niet onnodig te compliceren werd daarom uitgekeken naar een andere oplossing. Drie alternatieve mogelijkheden lagen hierbij voor : het filteren van de metingen achteraf, het bouwen van een kooi van Faraday binnen in de ovenkamer of het vervangen van de wisselspanningsbron door een gelijkspanningsbron gecombineerd met een continue sturing van de temperatuur in de oven.

De eerste mogelijkheid werd direct verworpen. Het bleek niet mogelijk de interferentie nauwkeurig genoeg te omschrijven om de correctie na de meting uit te voeren. Dit is meteen duidelijk als de meting in de oorspronkelijke configuratie, zie figuur 3.1 a, en de metingen in de configuraties met aanpassingen overeenkomstig de twee andere mogelijkheden, zie figuur 3.1 b en c, vergeleken worden. Omdat de overlap van de curven de vergelijking bemoeilijkt, worden curve a en b over de potentiaal-as respectievelijk 120 en 35 mV verschoven. Een ander argument om de eerste mogelijkheid te verwerpen is dat het voorkomen van de interferentie meer vertrouwen in de meting en de hieruit afgeleide resultaten verschaft.

De tweede mogelijkheid werd uitgetest met een kooi uit een nikkel-chroom-ijzer-legering, type Inconel 600⁸. Deze legering wordt normaal voor toepassingen bij hoge temperatuur aangewend. De kooi werd geconstrueerd door het aanbrengen van een folie van het Inconel 600 aan de binnenzijde van de ovenbuis. Zoals blijkt uit figuur 3.1 b worden de interferenties voor een belangrijk deel weggewerkt. Een nadeel van deze configuratie vormt de beperkte levensduur van Inconel 600 bij 1473 K en dus zou de kooi regelmatig moeten vervangen worden. Bovendien kunnen de corrosieproducten van het Inconel 600 tijdens de metingen de smelt contamineren.

Bij de derde mogelijkheid wordt de wisselspanningsvoeding van de oven vervangen door een gelijkspanningsbron en de discontinue PID-regeling⁹ door een continue PID-regeling [151]. De eerste ingreep heeft de bedoeling om de invloed van de netfrequentie, namelijk 50 Hz, uit te schakelen. De tweede aanpassing vervangt de aan/uit-schakeling van de temperatuurregeling, die zorgt voor grote stroomvariaties in de weerstandselementen en dus aanzienlijke interferenties, door een continue regeling met veel kleinere variaties in de stroom doorheen de weerstandsdraden. Figuur 3.1 c toont duidelijk dat de continue PID-regeling samen met de gelijkspanningsbron nog een bijkomende aanzienlijke verbetering inhoudt en een relatief storingsvrij signaal oplevert. Deze configuratie zal verder in dit werk gebruikt worden zodat ook langdurige experimenten mogelijk worden.

Om de temperatuur te meten werd gebruik gemaakt van een pyrometer in figuur 3.2 en niet van een thermokoppel, ondanks de relatief gemakkelijke inbouw en uitlezing van dit laatste, om twee redenen. Gezien de invloed van de temperatuur op elke elektrode reactie is het interessant de temperatuur in de smelt exact te kennen. In de literatuur [109-110, 153-154] wordt de introductie van een thermokoppel in de smelt samen met de drie elektroden voor de elektrochemische experimenten gerapporteerd. Tijdens preliminaire experimenten [155] werd vastgesteld dat bij onderdompelen van de elektroden in een smelt waarin een thermokoppel aanwezig is, het thermokoppelsignaal aanzienlijk beïnvloed wordt en van dat ogenblik af een veel te hoge temperatuur uitgelezen wordt. Dit kan verklaard worden door het feit dat het thermokoppel onafgeschermd in de smelt zat. Het signaal van het thermokoppel bedraagt slechts enkele tientallen millivolt zodat een relatief kleine interferentie snel opgemerkt wordt. Een adequate afscherming in het corrosieve milieu was niet voor de hand liggend. Een

⁸ internationaal standaardreferentienummer is UNS N06600

⁹ PID-regeling staat voor **p**roportionele, **i**ntegrerende en **d**ifferentiële regeling.

oplossing wordt geboden door gebruik te maken van een pyrometer. Elk object zendt bij elke temperatuur elektromagnetische straling, soms thermische straling genoemd, uit. Deze straling ontstaat boven het absolute nulpunt van de temperatuur (0 K) als gevolg van trillingen van de atomen of moleculen waaruit het object bestaat. De karakteristieken van deze straling hangen dan ook niet alleen af van de temperatuur maar ook van het materiaal en de oppervlaktoestand van het object zelf. Bij lage temperaturen is de golflengte van deze straling hoofdzakelijk in het infrarode gebied gelegen en niet zichtbaar met het oog. Bij verhogen van de temperatuur begint het object in vele gevallen rood en uiteindelijk wit te gloeien. De intensiteit van de straling neemt toe bij stijgende temperatuur. Een pyrometer meet deze straling als maat voor de temperatuur. Het belangrijkste voordeel van een pyrometer is dat de temperatuur van een voorwerp kan gemeten worden zonder contact te maken, wat in het geval van een glassmelt een aanzienlijke vereenvoudiging inhoudt. In dit werk wordt een digitale pyrometer van Keller, type Portix H, aangewend. Deze draagbare pyrometer beschikt over een InGaAs-fotodiode met een spectrale gevoeligheid van 1,1 tot 1,7 μm . Temperaturen tussen 573 en 2272 K kunnen gemeten worden tot op 4 K of 0,5 % nauwkeurig. Met deze pyrometer wordt ook de temperatuur van de smelt vergeleken met de temperatuur in de oven aangegeven door de regeleenheid. Deze laatste maakt gebruik van een S-type thermokoppel [156] tegen de wand van de ovenbuis. Een dergelijk experiment is noodzakelijk om na te gaan welke temperatuur moet ingesteld worden opdat de temperatuur in de smelt een welbepaalde waarde zou bereiken. Het is niet ondenkbaar dat een constante afwijking tussen de ingestelde en werkelijke temperatuur bestaat. Deze experimenten tonen aan dat dertig minuten na het bereiken van de ingestelde temperatuur het verschil tussen de twee gemeten temperaturen binnen de meetfout valt. Dertig minuten wordt verder als minimale equilibreringstijd bij elke temperatuur in acht genomen alvorens overgegaan wordt tot een elektrochemische meting bij die temperatuur.

In deze studie werd de samenstelling van de ovenatmosfeer nooit gewijzigd. Er werd telkens gewoon open aan de lucht gewerkt. De motivatie voor dit werken onder oxiderende omstandigheden ligt in het reële emailleerproces. Daar vormt de luchtzuurstof een noodzakelijke component voor een goede hechting (zie hoofdstukdeel 1.1.4). Het elektrochemisch onderzoek van dit proces volledig uitvoeren onder gelijkaardige omstandigheden leek een logische stap.

3.3 De elektroden

3.3.1 De referentie-elektrode

Een essentiële vereiste om elektrochemisch onderzoek te kunnen aanvatten is dat een betrouwbare en degelijke referentie-elektrode (RE) voorhanden is in het onderzochte milieu. Het is immers niet mogelijk de elektrische eigenschappen van een geïsoleerde metaal/elektrolyt-fasegrens te meten. Elke reële elektrochemische cel moet ten minste uit twee halfcellen bestaan en als men uit de metingen van bepaalde elektrische eigenschappen van de cel valabele gegevens wenst af te leiden voor één van de elektroden, dan moet het potentiaalverschil over de fasegrens van de andere elektrode ofwel gekend zijn onder alle experimentele condities ofwel, en bij voorkeur, gekend en invariant. Een referentie-elektrode zal in een elektrochemische cel deze twee functies, namelijk het vervolledigen van het circuit voor de potentiaalmeting en het realiseren van een constant potentiaalverschil aan één elektrode, op zich nemen.

3.3.1.1 Mogelijke types in glassmelten

In waterig milieu zijn een aantal mogelijke referentie-elektroden gekend voor verschillende toepassingen en tevens commercieel beschikbaar. In gesmolten silicaatmilieu is een betrouwbare referentie-elektrode echter niet evident. Naast de bovengenoemde eigenschap van het behouden van een constante potentiaal gedurende de experimenten moet deze elektrode ook stabiel zijn bij temperaturen van 1000 tot 1500 K en bovendien niet al te gemakkelijk corroderen in het gesmolten glasmilieu. Vooral dit laatste heeft zeker de ontwikkeling van een universeel bruikbare referentie-elektrode niet vereenvoudigd gezien de grote variëteit in samenstelling van glas. In de literatuur kunnen een viertal types referentie-elektroden teruggevonden worden.

In het meest eenvoudige geval wordt een platinadraad of plaatje rechtstreeks ondergedompeld in een smelt zonder polyvalente metaalionen [157]. Platina fungeert hierbij als inerte geleider en het potentiaalbepalende systeem is (O_2 , O^{2-}). Deze configuratie is technisch het eenvoudigst maar leidt in vele gevallen niet tot de gewenste stabiele potentiaal. De belangrijkste oorzaken zijn een niet-uniforme zuurstofdruk in de smelt en de vorming van een mengpotentiaal bij toevoeging van polyvalente metaalionen [51]. Om dezelfde redenen

worden ook in waterig milieu zulke eenvoudige configuraties verworpen. Een aantal onderzoekers [4, 158] proberen hiervoor een oplossing te bieden door de platina-elektrode en een geschikte smelt onder te brengen in een poreus keramisch materiaal. Vooral dit laatste beperkte de levensduur aanzienlijk. De variërende zuurstofdruk in de smelt bij wijzigende temperatuur en samenstelling van de smelt maakt dat deze configuratie niet voldoet aan de eisen voor een universele referentie-elektrode.

In een ander type referentie-elektrode wordt de platinadraad geïsoleerd van het gesmolten glas met behulp van een vast elektrolyt dat enkel O^{2-} -geleidend is [159]. Het potentiaalbepalende systeem blijft (O_2 , O^{2-}). Er wordt nu een referentiegas met een vaste zuurstofdruk, gewoonlijk lucht ($P_{O_2} = 0,21$ bar), langs de platinadraad geblazen. De platinadraad is op zijn beurt vastgehecht aan de O^{2-} -geleidende vaste elektrolyt. Op deze manier beïnvloedt de zuurstofdruk in de glassmelt de potentiaal van de referentie-elektrode niet [160]. Elektrisch contact tussen de smelt en de referentie-elektrode wordt verzekerd door migratie van O^{2-} -ionen doorheen de vaste elektrolyt. Bij verhoogde temperatuur (873 tot 1873 K) zijn een aantal materialen gekend die O^{2-} -geleidend zijn. De belangrijkste vertegenwoordigers van deze groep zijn wellicht de gestabiliseerde zirkoondioxiden [161]. Zuiver zirkoondioxide heeft een hoog smeltpunt (2973 K) en een lage thermische geleidbaarheid. Tijdens een opwarmproces ondergaat zirkoondioxide fasetransformaties van monoclien (1446 K) naar tetragonaal (2643 K) naar kubisch [162]. De transitie van monoclien naar de dichter gepakte tetragonale vorm houdt een volumeverandering van 3-5 % in, wat het gebruik van zuiver zirkoondioxide in vele toepassingen onmogelijk maakt. Additie van oxiden als calciumoxide, magnesiumoxide of diyttriumtrioxide aan de zirkoondioxidestructuur in een zekere hoeveelheid resulteert in een vaste oplossing die een kubische structuur bezit en geen fasetransformatie ondergaat bij opwarmen of afkoelen. Deze vaste oplossing wordt gestabiliseerd zirkoondioxide genoemd. Naast de genoemde functie zorgt de dotering ook voor een verhoogde mobiliteit van de O^{2-} -ionen in de structuur. Vervangen van Zr^{4+} door kationen met lagere valentie dan Y^{3+} , Mg^{2+} of Ca^{2+} creëert vrije roosterplaatsen voor O^{2-} -ionen. De dotering dient minstens 2,77 massa% MgO of 3,81 massa% CaO of 4,5 massa% Y_2O_3 te bedragen maar wordt dikwijls iets ruimer genomen b.v. 8 massa% Y_2O_3 . Voor toepassing in glassmelten wordt zirkoondioxide gestabiliseerd met tweewaardig positieve kationen zoals Mg^{2+} of Ca^{2+} , welke economisch meer aantrekkelijk zijn, niet geschikt bevonden omdat de tweewaardige ionen snel uitgewisseld worden voor ionen uit de

glassmelt. De Y_2O_3 -gestabiliseerde $ZrO_2/Pt:O_2$ elektrode vertoont ideaal gedrag als referentie-elektrode tot een temperatuur van 1623 K [159, 163-164]. Hoewel het gestabiliseerde zirkoon dioxide langzaam oplost in de glassmelt, beïnvloedt dit de elektrische eigenschappen niet [163]. Dit is dan ook de standaard referentie-elektrode voor een gesmolten glasmilieu en wordt bij alle metingen in dit werk aangewend. Voor een beschrijving van de gebruikte configuratie wordt verwezen naar hoofdstukdeel 3.3.1.2. Naargelang de toepassing werden nog tal van andere configuraties ontwikkeld [52, 165-167].

Ondanks de stabiele potentiaal en relatief lange levensduur van de hierboven besproken elektrode werd recentelijk toch verder op zoek gegaan naar mogelijk nieuwe types van referentie-elektroden. Vooral het feit dat het vorig type referentie-elektrode enkel via het smeltoppervlak en niet via de wand of de bodem kan ingebracht worden vormt voor industriële smeltovens, waar de atmosfeer vaak veel agressiever is dan onder laboratoriumomstandigheden, een probleem. Een alternatief wordt geboden door de metaal/metaaloxide-elektroden die zeer bevredigend functioneren in waterig milieu [168]. Deze elektroden werken op basis van hun oxidevorming, algemeen weergegeven door



Als het oxide een voldoende hechte laag vormt op het metaaloppervlak, wat na een tijd een steady-state met relatief kleine vormings- en oplossnelheid veronderstelt, stelt vergelijking (3.1) bij benadering een evenwicht voor waarvan de evenwichtsconstante kan geschreven worden als

$$K(T) = \frac{a_{M_xO_y}}{(a_M)^x (a_O)^y} \quad (3.2)$$

waarin a de activiteit van de aangeduide species en a_O de zuurstofactiviteit aan de metaal/metaaloxide fasegrens is. Het metaal en metaaloxide zijn beide zuivere gecondenseerde fasen en hun activiteit is per definitie één. De zuurstofactiviteit aan de fasegrens is bepaald door de temperatuur.

Verschillende eisen, gekoppeld aan het gesmolten milieu, stellen zich voor een bevredigende werking van de metaal/metaaloxide referentie-elektroden. Het metaal dient een voldoende hoog smeltpunt te hebben en mag enerzijds niet te inert zijn zodat het metaaloxide toch aan een voldoende hoge snelheid kan gevormd worden en dient anderzijds inert genoeg te zijn dat de vormingssnelheid van het oxide de levensduur van de elektroden niet te veel beperkt. Ook

het metaaloxide moet een hoog smeltpunt hebben en mag slechts weinig oplosbaar zijn in de smelt zodat zich een hechte steady-state oppervlaklaag kan vormen. Verschillende metaal/metaaloxide systemen werden uitgetest [169]. Bevredigende resultaten werden bekomen met $\text{Mo}|\text{MoO}_2$, $\text{W}|\text{WO}_2$ en $\text{Ta}|\text{Ta}_2\text{O}_5$. De belangrijkste voordelen van dit type referentie-elektroden zijn de mechanische stabiliteit door afwezigheid van keramische onderdelen, de hoge thermische stabiliteit en de mogelijkheid om aangewend te worden via de wand of bodem van de oven. Een nadeel is dat de referentiezuurstofdruk afhankelijk is van de temperatuur en samenstelling van de smelt, wat standaardisatie ten opzichte van de eerder beschreven gestabiliseerd zirkoon dioxide referentie-elektrode noodzakelijk maakt [51, 169]. Vooral dit laatste zorgt ervoor dat op laboratoriumschaal, waar dikwijls de samenstelling van de onderzochte smelten gevarieerd wordt, metaal/metaaloxide referentie-elektroden weinig toegepast worden.

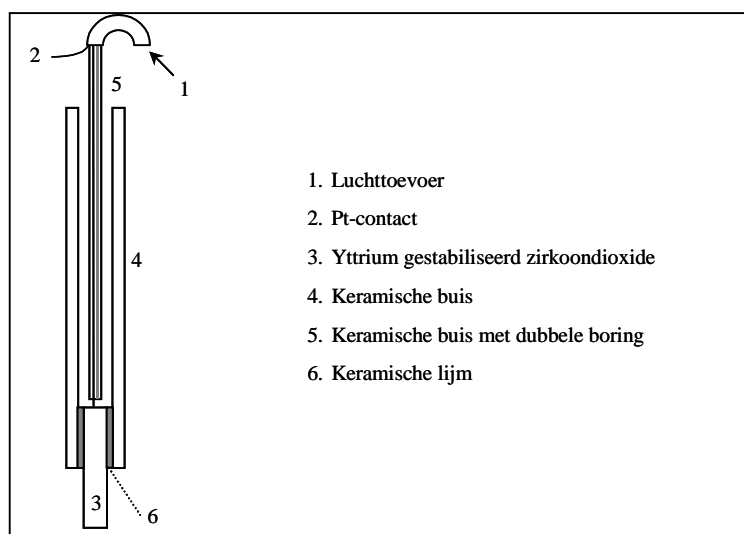
Een vierde type referentie-elektrode combineert de vaste elektrolyt, namelijk gestabiliseerd zirkoon dioxide, met een metaal/metaaloxide systeem. De referentiezuurstofdruk wordt net zoals bij het vorige type referentie-elektrode constant gehouden door een vaste fase reactie (metaal/metaaloxide). Systemen die werden uitgetest [170-171] zijn b.v. ijzer/ijzeroxide, nikkel/nikkelloxide, kobalt/kobaltoxide, chroom/chroomoxide. Daar deze systemen niet aan de eerder gestelde eisen voor rechtstreekse toepassing in de smelt voldoen, diende een vast elektrolyt als afscherming gebruikt te worden. Door de eerder beperkte levensduur van deze metaal/metaaloxide referentiesystemen wordt dit type referentie-elektrode niet aangewend voor onderzoek in glassmelten. De oorzaak van de beperkte levensduur ligt waarschijnlijk in de relatief hoge partiële zuurstofdruk van deze oxiden bij de gebruikte temperaturen wat resulteert in een snelle decompositie van fijne oxidekorrels met uitputting van de zuurstofinhoud tot gevolg.

3.3.1.2 De aangewende configuratie

In dit onderzoek werd er voor geopteerd om een configuratie voor de referentie-elektrode te ontwikkelen op basis van het gestabiliseerde zirkoon dioxide type, beschreven in vorig hoofdstukdeel, maar aangepast voor combinatie met een roterende schijfelektrode als werkelektrode en met een eenvoudige betrouwbare constructie.

Dit onderzoek leidde tot de configuratie schematisch voorgesteld in figuur 3.3. Het bovenste deel van een yttrium gestabiliseerde zirkondioxidecilinder ($\varnothing = 5$ mm, hoogte = 30 mm) wordt in een aluminiumoxidebuis (binnen $\varnothing = 8$ mm, buiten $\varnothing = 12$ mm) gekleefd met behulp van een keramische lijm op waterbasis en bestand tegen temperaturen tot 1873 K. Voor het drogen van de lijm diende dit deel van de constructie ongeveer 24 uur in de droogstoof geplaatst te worden. In deze buis wordt een aluminiumoxidebuis ($\varnothing = 4$ mm) met dubbele boring ($\varnothing = 1$ mm) geplaatst. Via de ene boring wordt de inerte platinageleider ($\varnothing = 0,5$ mm) van de referentie-elektrode in contact gebracht met de vaste elektrolyt. Via de tweede boring wordt het referentiegas over het contact van de platinageleider met het gestabiliseerde zirkondioxide geblazen in het uiteinde van de configuratie. Het gas verlaat de elektrode terug via de ruimte tussen de twee concentrische buizen. Het elektrochemisch actieve deel van de configuratie bevindt zich dus in het uiteinde waar de platinageleider contact maakt met de vaste elektrolyt. Een eenvoudig drukcontact is voldoende betrouwbaar en stabiel gezien het platina bij de verhoogde temperatuur van de metingen gemakkelijk vastsiert aan het gestabiliseerde zirkondioxide.

Het aangewende zirkondioxide, afkomstig van Goodfellow Cambridge Ltd., is gestabiliseerd met 5 massa% Y_2O_3 . Voor de inerte geleider werd platinadraad met een hoge zuiverheidsgraad (99,99 %) aangekocht bij dezelfde firma. Het keramisch materiaal dat meest geschikt bevonden werd voor onderdelen van de referentie-elektrode is 99,7 % zuiver aluminiumoxide, afkomstig van Haldenwanger Technische Keramik GmbH. Vooral de lange levensduur was hierbij doorslaggevend. Het referentiegas gebruikt tijdens alle metingen is



Figuur 3.3 Schematische voorstelling van de configuratie van de referentie-elektrode.

omgevingslucht. De partiële zuurstofdruk hierin bedraagt doorgaans 0,21 bar.

Aan de inerte platinageleider stelt zich het evenwicht in gegeven door

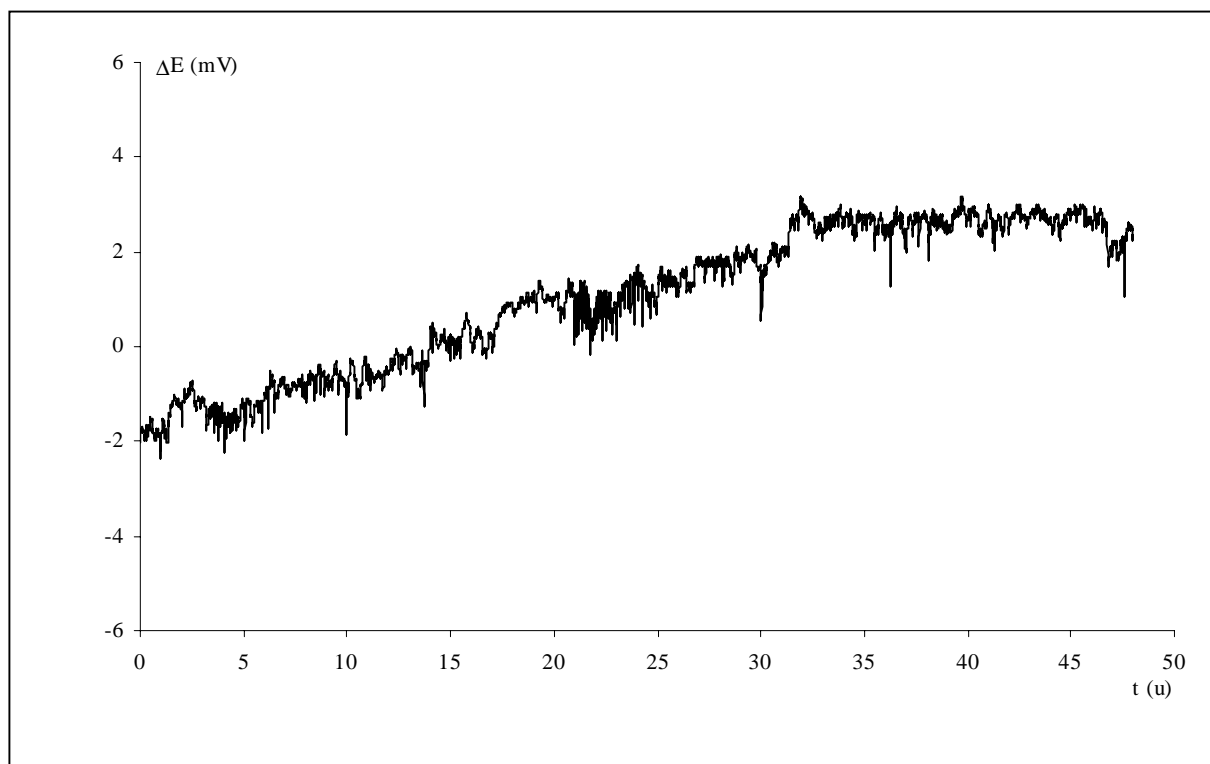


De potentiaal van deze elektrode wordt volgens de betrekking van Nernst gegeven door

$$E = E_{O_2/O^{2-}}^0 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}}{a_{O^{2-}}^2} \quad (3.4)$$

Hierin stelt p_{O_2} de partiële zuurstofdruk in het referentiegas voor en $a_{O^{2-}}$ de activiteit van de O^{2-} -ionen aan de fasegrens gestabiliseerd zirkoon dioxide/platina. Deze laatste activiteit is via de vaste elektrolyt in evenwicht met de activiteit van de O^{2-} -ionen in de smelt. De O^{2-} -ionenactiviteit in de smelt wordt bepaald door de glassamenstelling. Door deze afhankelijkheid van de glascompositie wordt soms ook gesproken van een pseudo-referentie-elektrode [172]. In veel werken [54-55, 173] wordt de O^{2-} -ionenactiviteit één verondersteld, wat gerechtvaardigd wordt door de grote “zuurstofbuffer” die het glasnetwerk vormt. Dit maakt dat gegevens bekomen in verschillende glassmelten toch vergeleken kunnen worden. Binnen dit werk wordt telkens met dezelfde basissamenstelling voor het glas (zie volgend hoofdstuk) gewerkt zodat hier alle potentialen ten opzichte van dezelfde referentie gemeten zijn. Alle potentialen weergegeven in dit werk zijn gerefereerd ten opzichte van deze elektrode.

De stabiliteit en reproduceerbaarheid van de constructie van de ontwikkelde configuratie voor de referentie-elektrode werd getest door het meten van de onderlinge-vergelijkings- of zogenaamde bias-potentialen tussen twee van deze elektroden. Enkel als de bias-potentialen laag en stabiel zijn kunnen experimenten uitgevoerd met referentie-elektroden die geconstrueerd worden op verschillende tijdstippen rechtstreeks vergeleken worden. In figuur 3.4 is het potentiaalverschil uitgezet gemeten gedurende 48 uur tussen twee op dezelfde manier geconstrueerde referentie-elektroden bij 1473 K. Het potentiaalverschil is klein en nergens groter dan 6 mV. Dit experiment werd een aantal maal herhaald met nieuwe en reeds gebruikte elektroden. Telkens werd een vergelijkbaar resultaat bekomen. Dit resultaat is volkomen aanvaardbaar in het licht van literatuurgegevens [159, 163-164] betreffende de reproduceerbaarheid van gemeten potentialen in gesmolten silicaatmilieu. In het algemeen wordt een reproduceerbaarheid van de potentiaal binnen 10 à 15 mV als voldoende aanvaard.



Figuur 3.4 Bias-potentiaal gemeten tussen twee identieke referentie-elektroden in het basisemal bij 1473 K.

3.3.2 De werkelektrode

Tot nu toe wordt in de literatuur doorgaans een platinadraad ($\varnothing = 1$ mm) gebruikt als standaard voor de werkelektrode in voltammetrische experimenten. Voor potentiometrische experimenten wordt vooral een platinaplaatje aangewend. Aan deze configuraties zijn twee belangrijke nadelen verbonden die grondig bestudeerd en meermaals beschreven werden [51, 152, 174-175]. Bij de eerst genoemde werkelektrode is de geometrische oppervlakte in contact met de smelt nooit exact gekend ondanks goed gedefinieerde onderdompelprocedures die gebruik maken van metingen van het elektrisch geleidingsvermogen. Niet alleen de adhesie van het gesmolten glas aan het platina (vergelijk met meniscus bij vloeistofniveau) maar ook de contractie of expansie van de smelt bij variatie van de temperatuur tijdens het experiment, zorgen voor een niet nauwkeurig gekende onderdoppellengte van de draadvormige elektrode. Nochtans is dit voor stroomvoerende experimenten een belangrijke parameter daar de grootte van de stroom ook rechtstreeks in verband staat met de oppervlakte van de elektrode. In beide configuraties is er ook een driefasenpunt aanwezig waar smeltoppervlak, elektrode en atmosfeer tegelijk in contact zijn met elkaar. Volgens Lenhart [175] is zuurstofdiffusie langs de fasegrens platina/glassmelt veel sneller dan zuurstofdiffusie

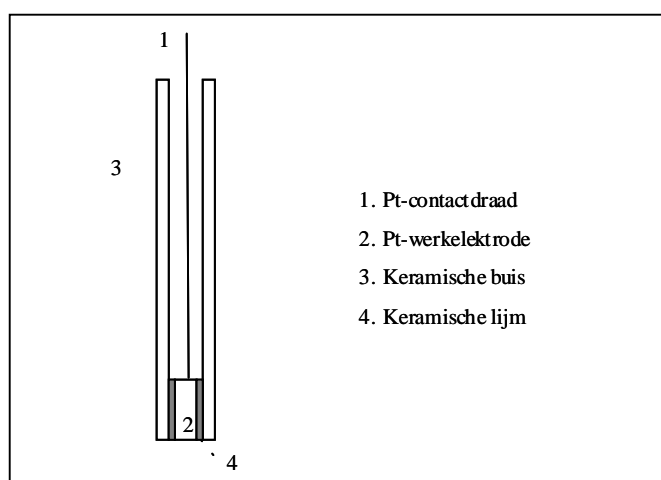
in de bulk van de smelt. Dit brengt met zich mee dat de redoxtoestand in de buurt van de elektrode verschillend is van de rest van de smelt. Metingen aan een dergelijke elektrode zijn dus niet representatief voor de volledige smelt als geen bijzondere voorzorgen genomen worden.

In waterige oplossing worden beide problemen gemakkelijk opgelost door b.v. ingelegde schijfelektroden te gebruiken. Bovendien zijn zulke elektroden ook gewenst om te kunnen overstappen op een roterende elektrodeconfiguratie. In een eerste fase werd op zoek gegaan naar materialen die een alternatief boden voor de in waterig milieu aangewende isolatoren als epoxyhars of teflon. In de statische configuratie bleken voornamelijk drie criteria van belang te zijn bij de selectie van bruikbare materialen. De materialen moeten vooreerst ondoorlatend zijn voor de glassmelt. Dit is nodig om een gedefinieerde actieve oppervlakte van de werkelektrode te hebben. Daarnaast mogen de materialen slechts in zeer beperkte mate corroderen in de smelt. Deze eigenschap bepaalt in grote mate de levensduur van de elektrode. Als de corrosie te sterk is moet bovendien rekening gehouden worden met contaminatie van de smelt door het keramisch materiaal. Als derde criterium werd de gevoeligheid voor temperatuurschokken nagegaan. Indien het materiaal niet voldoende bestand is tegen deze schokken zal de elektrode reeds barsten bij onderdompelen in de smelt. Voor de roterende configuratie is er de bijkomende eis dat het materiaal ook mechanisch relatief hoge belastingen aankan gezien de elektrode hierbij geroteerd wordt om zijn verticale as in een viskeus milieu. Hoogzuiver aluminiumoxide (99,7% zuiver) lijkt een voor de hand liggende keuze daar het geschikt bleek voor de constructie van de referentie-elektrode en zijn contaminatie van de smelt bij corrosie gekend is. De mechanische belasting tijdens het roteren van de elektrode en de temperatuurschok bij het onderdompelen bleken echter te groot voor dit materiaal. Uiteindelijk bleken keramische materialen met een aluminiumoxidegehalte van 75 massa% het best aan de drie criteria te voldoen.

Het elektrodemateriaal zelf in deze studie was telkens platina met een zuiverheidsgraad van 99,99 massa%. Platina is een uitstekende elektronengeleider, is vast tot temperaturen hoger dan 1773 K en corrodeert slechts zeer weinig in de meeste glassmelten. De hoge zuiverheidsgraad is absoluut noodzakelijk om reproduceerbare resultaten te bekomen. Literatuurstudie [51, 176] toont aan dat legeringen van platina met slechts 1 massa% iridium of rhodium die soms verkozen werden wegens de betere mechanische eigenschappen, reeds aanleiding geven tot niet-reproduceerbare meetresultaten omdat ze te weinig inert zijn. Ook

vele alternatieve elektrodematerialen werden getest [51, 152, 177-178]. Enkel gedoteerd tindioxide gaf in bepaalde gevallen aanleiding tot relatief betrouwbare meetresultaten.

Een schematische voorstelling van de ontwikkelde werkelektrodeconfiguratie is weergegeven in figuur 3.5. Een platinacilinder ($\varnothing = 3$ mm, 99,99% zuiver), afkomstig van Goodfellow Cambridge Ltd., wordt in een aluminiumoxide buis (binnen $\varnothing = 5$ mm, buiten $\varnothing = 10$ mm, 75% Al_2O_3) gekleefd met een keramische lijm op waterbasis zo dat enkel de dwarsdoorsnede van de cilinder vrij blijft. Contact met de platinacilinder wordt gemaakt door er bovenaan een platinadraad met dezelfde zuiverheidsgraad aan vast te hechten. De keramische lijm bleek niet te worden aangetast door de smelt, ook na gebruik van dezelfde werkelektrode in verschillende experimenten. Deze elektrodeconfiguratie laat ook een goed gedefinieerde mechanische voorbehandeling van het elektrodeoppervlak toe via schuren en polijsten. De voorbehandeling gebeurde handmatig op een Planopol-2 polijstmachine van Struers. Nieuw geconstrueerde werkelektroden worden gedurende 30 s geschuurd op met water bevochtigd siliciumcarbidepapier met korrelgrootte 1200. Voor reeds in een vorige reeks experimenten gebruikte werkelektroden varieerde de tijd tussen 2 à 3 minuten naargelang de dikte van de nog aanwezige glaslaag. Daarna wordt achtereenvolgens gepolijst met aluminiumoxidepoeder van deeltjesgrootte 1,0 en 0,05 μm gedurende respectievelijk 5 en 10 minuten. Na spoelen worden de resterende aluminadeeltjes van het oppervlak verwijderd door ultrasone vibratie (Branson DTH-3210) in gedeïoniseerd water gedurende 60 s. Door deze voorbehandelingsprocedure wordt een reproduceerbaar elektrodeoppervlak bekomen dat de spreiding op de meetresultaten aanzienlijk beperkt. Een dergelijke procedure is niet mogelijk met de in de literatuur beschreven configuraties.



Figuur 3.5 Schematische voorstelling van de ontwikkelde configuratie van de werkelektrode.

3.3.3 De tegenelektrode

De tegenelektrode sluit het stroomvoerende circuit van de elektrochemische opstelling. Aan het oppervlak van de tegenelektrode worden evenveel elektronen uitgewisseld als bij de elektrontransferreacties aan de werkelektrode. In een potentiostatisch circuit wordt het potentiaalverschil tussen werkelektrode en tegenelektrode automatisch aangepast om continu tussen werkelektrode en referentie-elektrode het ingestelde potentiaalverschil te behouden. Om onder het maximale potentiaalverschil te blijven dat de potentiostaat tussen werkelektrode en tegenelektrode kan aanleggen, is voornamelijk het elektrisch geleidingsvermogen van de celoplossing van belang. Daarnaast kan het echter nuttig zijn om er zo mogelijk voor te zorgen dat de reacties aan de tegenelektrode snel zijn, de reactanten in overmaat aanwezig en de tegenelektrode een groter oppervlak heeft dan de werkelektrode. Gezien dit laatste praktisch eenvoudig te verwezenlijken is, werd het oppervlak van de tegenelektrode minstens één grootteorde groter gekozen dan dit van de werkelektrode.

In dit werk is de tegenelektrode een platinafolie (1 mm dik) met een oppervlakte van minstens 6 cm², ruimschoots groter dan de oppervlakte van de werkelektrode. Het platina is opnieuw hoogzuiver (99,99 %), vooral om contaminatie van de smelt door corrosieproducten van de tegenelektrode te vermijden (zie vorig hoofdstukdeel). Bijzonder is dat de folie stevig vastgemaakt wordt aan de kroeswand. Dit is noodzakelijk om te voorkomen dat de tegenelektrode zou meedraaien en eventueel breken tijdens de metingen met de roterende schijfelektrode in de viskeuze silicaatsmelt. Contact wordt gemaakt via de bovenzijde van de oven met een platinadraad van dezelfde zuiverheidsgraad.

3.4 De elektrochemische cel

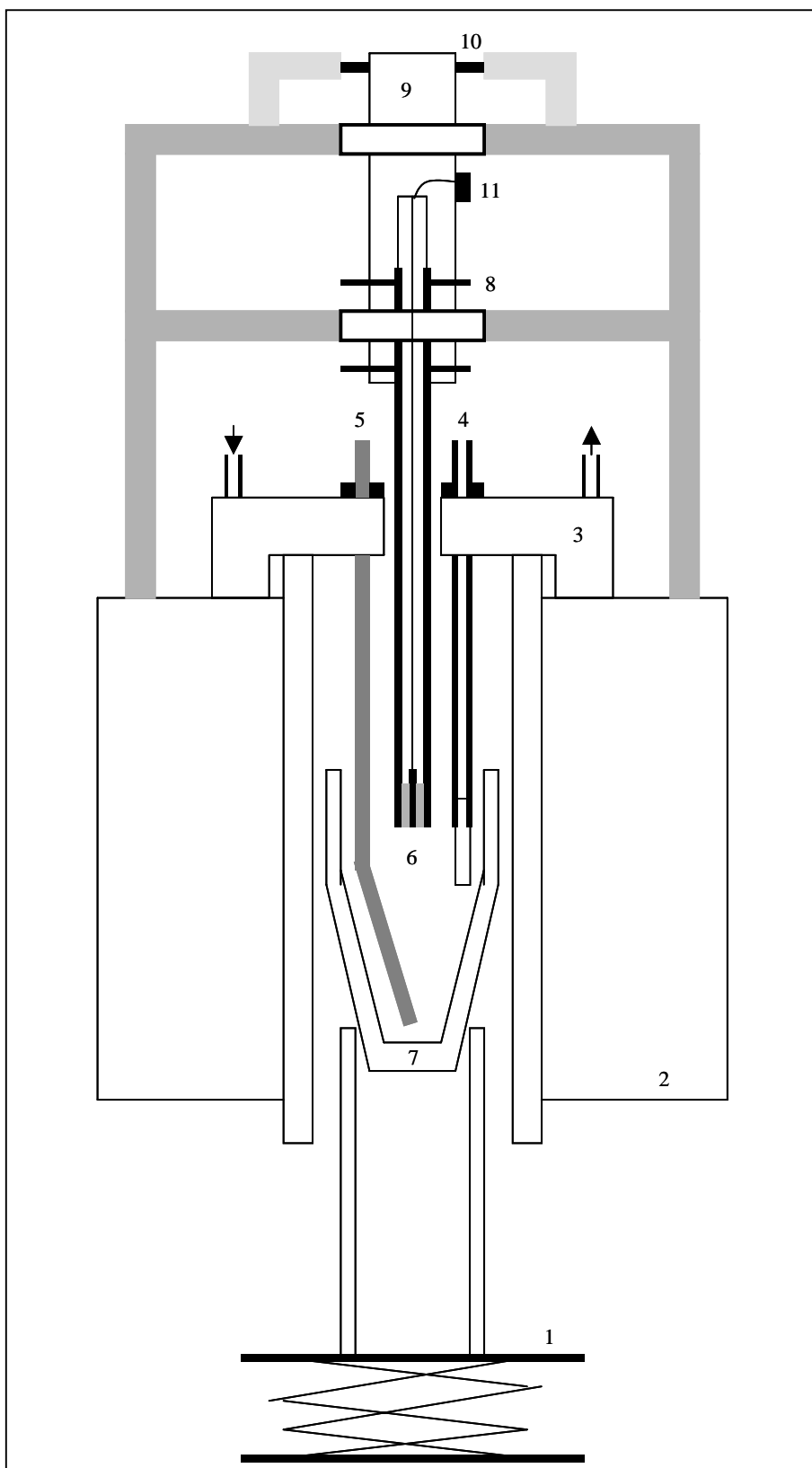
De celconfiguratie die in deze studie gebruikt wordt voldoet aan de voorwaarden van semi-oneindige lineaire diffusie. Dit betekent dat de systemen die betrokken zijn in het emailleerproces bestudeerd worden onder omstandigheden waarbij de reagerende bestanddelen niet onderhevig zijn aan een globale verarming (uiteraard ontstaat er bij stroomdoorgang altijd een concentratiegradiënt of plaatselijke verarming) en de reactieproducten onbeperkt kunnen wegdiffunderen van het elektrodeoppervlak. De reële situatie bij emailleren is daarentegen een dunne-laagconfiguratie (zie hoofdstuk 1) die geen semi-oneindige lineaire diffusie toelaat. De reactieproducten blijven dan meer in de buurt van

de metaal/email grenslaag en zijn in hogere concentraties voorhanden in vergelijking met de situatie waarin semi-oneindige diffusie mogelijk is. Anderzijds kan uitputting van bepaalde reactanten ook plaatsgrijpen. De emailaag is immers slechts enkele tientallen micrometer dik. De redenen voor de keuze van de celconfiguratie met semi-oneindig lineaire diffusie zijn vooral dat het ontwerp van een dunne-laag-configuratie technisch nog veel gecompliceerder is en dat de resultaten bekomen in een configuratie met semi-oneindige lineaire diffusie eenvoudiger en toch zeer interessant kunnen zijn om een inzicht te verwerven in de optredende processen.

Aan het celmateriaal worden een groot aantal eisen gesteld die de experimentele reactieomstandigheden met zich mee brengen. Zo moet de cel bruikbaar zijn in het temperatuurinterval van 1000 tot 1500 K, mag de cel niet of slechts in zeer beperkte mate aangetast worden door de silicaatsmelt en moet de cel bestand zijn tegen temperatuurschokken (zie insmeltprocedure). Net zoals bij het materiaal voor de werkelektrode wordt ook hier geopteerd voor een keramisch materiaal met een aluminiumoxidegehalte van rond 75 massa%. De kroezen uit hoogzuiver aluminiumoxide (99,7 %) kunnen niet afgekoeld worden zonder breuk indien ze gevuld zijn met het glas, zelfs als dit afkoelen gecontroleerd gebeurt tegen een zeer lage snelheid zoals 1 K per minuut. Het materiaal met 75 massa% aluminiumoxide wordt licht aangetast door bepaalde smeltsamenstellingen, namelijk deze met de hoogste concentraties aan polyvalente metaalionen. De invloed op de glassamenstelling werd nagegaan via XRF-analyse van afgekoelde monsters. De wijziging van de glassamenstelling bleek slechts bij langdurige experimenten, dit wil zeggen meer dan 96 uur in het gebruikte temperatuurinterval, van belang. Slechts bij een klein aantal metingen in deze studie werden dergelijke tijden aangewend. Overeenkomstig werd bij deze metingen het glas grondig geanalyseerd na de meting en bij de interpretatie van de experimentele gegevens hiermee rekening gehouden. Een overstap naar een platinakroes werd niet overwogen. Dit zou de duur van één experimentreeks nog langer gemaakt hebben. Dan moet immers telkens ook de kroes gereinigd worden alvorens een nieuwe meetreeks kan gestart worden. Dit is een tijdrovende procedure daar email of glas zeer inert zijn en slechts langzaam door een beperkt aantal reagentia kunnen verwijderd worden. De keramische cellen worden daarentegen bij elke meetreeks vervangen. De kroezen zijn conisch met een diameter bovenaan van 68 mm en een hoogte van 65 mm. Per kroes is ongeveer 100 g glas nodig.

3.5 De totale experimentele opstelling

In figuur 3.6 is een schematische voorstelling van de totale experimentele opstelling gegeven. Bovenaan de ovenbuis wordt een watergekoelde mantel aangebracht. Hierin kunnen de referentie-elektrode en de contactdraad van de tegenelektrode stevig vastgemaakt worden. Door de verlaagde temperatuur is het eenvoudig deze laatste twee stevig en exact te positioneren met behulp van roestvast stalen conische koppelingsvijzen met teflonzekering. Bovendien kan in de koelmantel een zeer precieze opening voor de werkelektrode geboord worden zodat de warmteverliezen minimaal zijn. De werkelektrode (beschrijving : zie hoofdstukdeel 3.3.2) wordt bevestigd in een koperhouder door twee sets van drie persvijzen. De zes vijzen zijn noodzakelijk voor het perfect centreren van de elektrode. Het centreren van de verticale as van de werkelektrode met de rotatieas van de motor is een absolute vereiste om te komen tot een hydrodynamische steady-state (zie hoofdstuk 2) tijdens het roteren van de werkelektrode. Hieraan dient bij elke nieuwe meetreeks de nodige aandacht besteed te worden. Excentrische rotatie veroorzaakt turbulentie en vibratie in de smelt waarbij de relatief eenvoudige vergelijkingen voor een hydrodynamische steady-state, zoals de vergelijking van Levich (2.15), niet langer geldig zijn en de interpretatie van de meetresultaten erg moeilijk wordt. De platinacontactdraad van de werkelektrode wordt met een vijs tegen de koperhouder gedrukt. De koperhouder wordt in een statief van roestvast staal geplaatst maar het koperdeel is geïsoleerd van het statief met teflonfolie. Hierdoor kan het signaal van de werkelektrode gemakkelijk gemeten worden door contactborstels of sleepcontacten tegen de top van de koperhouder te monteren. Zilver/koolstof contactborstels blijken zeer geschikt voor het maken van contact met koper. Wel zijn minstens twee contactborstels vereist om een ruisvrij signaal te bekomen. Via een flexibele koppeling wordt de elektrode geroteerd met behulp van een motor die beschikt over een continue snelheidsregeling. Met de motor is het mogelijk de rotatiesnelheid in te stellen en te controleren met een nauwkeurigheid van 1 % over het hele interval. Om de positie van de meetcel met de smelt nauwkeurig te kunnen controleren wordt de oven onderaan voorzien van een liftsysteem. Dit systeem bestaat uit twee op elkaar gemonteerde heftafels. Hierop wordt een keramische buis met iets kleinere diameter dan de ovenbuis geplaatst. De meetcellen hebben een conische vorm waardoor deze voor een derde in deze buis kunnen zakken en zo een vaste positie op de buis hebben en uiteindelijk ook in de oven. De spoed van de schroef van de heftafels is klein zodat de positie van de kroes in de oven zeer nauwkeurig kan ingesteld worden. De onderdompelprocedure van de werk- en referentie-elektrode in de smelt maakt gebruik van resistiviteitsmetingen gezien visuele



Figuur 3.6 Schematische voorstelling van experimentele opstelling (rotator niet getoond). (1) lift, (2) oven, (3) koelmantel, (4) referentie-elektrode, (5) tegenelektrode, (6) werkelektrode, (7) meetcel, (8) persvijen, (9) koperhouder, (10) contactborstels, (11) contactvijs.

controle niet mogelijk is. Bij kamertemperatuur worden de werk- en referentie-elektrode juist boven het glasoppervlak in de kroes gepositioneerd. Na opwarmen tot de gewenste temperatuur wordt eerst de weerstand gemeten tussen werkelektrode en tegenelektrode. Zolang de werkelektrode boven de smelt hangt is de weerstand zeer groot. Op het moment dat de werkelektrode in de smelt komt, zakt de weerstand naar een lage waarde, grootteorde 10 à 20 Ω in het gebruikte email. Eens contact gemaakt is wordt de werkelektrode nog 10 mm dieper ondergedompeld aan de hand van een meetklok op het liftsysteem. De buis van de referentie-elektrode wordt iets korter vervaardigd zodat deze dan slechts 5 mm ondergedompeld is in de smelt. Deze laatste voorzorg wordt genomen om de corrosie van het yttrium gestabiliseerd zirkoon dioxide, dat tamelijk duur is, te beperken. In een laatste stap van de onderdompelprocedure wordt de weerstand tussen referentie- en tegenelektrode nog eens gecontroleerd. Hiervoor worden waarden tussen 300 en 1800 Ω verwacht in het temperatuurinterval van 1000 tot 1500 K.

3.6 Meetapparatuur

Om een gecontroleerd, al dan niet variërend, potentiaalverschil aan te leggen tussen werk- en referentie-elektrode en de stroom te meten tussen werk- en tegenelektrode is een potentiostaat onontbeerlijk. In dit onderzoek werden alle potentiometrische, amperometrische en voltametrische experimenten uitgevoerd met computergestuurde potentiostaten, afkomstig van Eco Chemie B.V., en meer bepaald met de Autolab PGSTAT 10 of PGSTAT 20 potentiostaat. Met deze laatste is het mogelijk hogere stromen te meten, wat vooral in geval van hoge concentraties aan polyvalente metaalionen in de smelt noodzakelijk is. De besturing verloopt voor beide via het softwarepakket GPES (General Purpose Electrochemical Systeem), versie 4.5, eveneens van Ecochemie B.V. Dit pakket biedt ook verschillende mogelijkheden voor de numerieke analyse van de meetresultaten.

Voor de resistiviteitsmetingen tijdens de onderdompelprocedure van de elektroden bij de start van elke meetreeks wordt gebruik gemaakt van een resistiviteitsmeter van Tacussel, type CDRV 62. Dit toestel is specifiek ontworpen voor het meten van het elektrisch geleidingsvermogen of resistiviteit van elektrolytoplossingen. Al naargelang het gekozen meetbereik varieert dit apparaat de frequentie van de aangelegde wisselspanning om een uitlezing van de elektrische conductiviteit of resistiviteit te bekomen.

Voor het instellen van de rotatiesnelheid van de werkelektrode wordt een hoge torsie motor van Pro Scientific Inc., model PRO 3OOD, aangewend. Hiermee kan de rotatiesnelheid continu gevarieerd worden tussen 0 en 28 000 omwentelingen per minuut. De uitlezing van de rotatiesnelheid gebeurt onafhankelijk van de ingestelde waarde tot op 1 % nauwkeurig over het hele interval. Door de relatief hoge viscositeit van de silicaatsmelten, ook bij 1500 K (zie volgend hoofdstuk), blijkt een dergelijke uitlezing noodzakelijk te zijn.

De apparatuur voor SEM-EDX- en XRD-analyse van de elektrodeoppervlakken werd ter beschikking gesteld door OCAS N.V.

Hoofdstuk 4

Karakterisering van het basisemail

4.1 Inleiding

Uit hoofdstuk 1 is gebleken dat emails in verhouding tot glas een relatief gecompliceerde samenstelling hebben. In dit hoofdstuk wordt de samenstelling van het basisemail, gebruikt in deze studie, besproken samen met de verschillende factoren die de keuze mede bepaalden. Het basisemail is het analoog van de blanco-oplossing in waterig milieu. Ook worden de onderzochte concentraties van de polyvalente metaalionen ijzer, nikkel en kobalt gegeven evenals een motivatie voor de keuze ervan.

Met de keuze van de samenstelling van het basisemail worden ook een aantal karakteristieke eigenschappen zoals het elektrisch geleidingsvermogen, viscositeit en dichtheid vastgelegd. Deze parameters bepalen dan op hun beurt o.a. het temperatuurinterval waarin elektrochemische experimenten zullen kunnen worden uitgevoerd. Ook voor de analyse van de elektrochemische meetresultaten zijn deze karakteristieken een noodzakelijk gegeven. Waar dit voor waterig milieu een triviaal probleem lijkt, zijn deze parameters voor een smelt niet even eenvoudig toegankelijk of beschreven in de literatuur. Daarom werd gepoogd de waarden van deze drie belangrijke parameters zo nauwkeurig mogelijk te bepalen of te ramen. Waar noodzakelijk voor een goed begrip van de bekomen analyseresultaten worden de

aangewende analysemethoden kort toegelicht. Een diepgaande behandeling valt evenwel buiten het bestek van dit werk.

In een laatste hoofdstukdeel zal het basisemail ook elektrochemisch gekarakteriseerd worden. Dit is een logische eerste stap om de interpretatie van de experimentele resultaten bekomen in aanwezigheid van de polyvalente metaalionen te vergemakkelijken. Wel dient hierbij opgemerkt dat deze zogenaamde blancometingen telkens uitgevoerd dienden te worden in een onafhankelijke reeks experimenten. De polyvalente metaalionen worden immers vooraf ingesmolten in het basisemail (zie verder). Dit is in zekere zin omslachtig in vergelijking met waterig milieu waar dikwijls vóór het inbrengen van het elektroactief bestanddeel eerst de blancometingen opgenomen worden bij elke meetreeks. Een systematisch onderzoek van het basisemail in functie van de experimentele parameters zou toelaten om bij de meetresultaten in aanwezigheid van de onderzochte polyvalente metaalionen een blancocorrectie uit te voeren.

4.2 Samenstelling en bereiding van de gebruikte emails

Voor de keuze van de samenstelling van het basisemail werd op zoek gegaan naar een email dat in de eerste plaats geen elektroactieve bestanddelen bevatte. Op zich lijkt deze voorwaarde misschien een tegenstrijdigheid te bevatten aangezien een email ofwel moet gehecht worden op staal en voor dit doel juist elektroactieve species gebruikt worden ofwel een kleurige coating vormt waarin polyvalente metaalionen al bij lage concentraties voor intense kleuring zorgen. Met dit doel voor ogen werd de samenstelling van een vijftigtal commerciële emails [6] vergeleken. Naast het elektroactief karakter van de samenstellende species worden ook de verhoudingen siliciumdioxide/alkali- en aardalkalioxiden en aluminiumoxide/booroxide vergeleken. Hiermee worden immers een aantal voor de elektrochemische experimenten kritische eigenschappen van het glas, namelijk het elektrisch geleidingsvermogen en voor het onderzoek met de roterende schijfelektrode de viscositeit en dichtheid, in het werkbare temperatuurinterval vastgelegd.

Uiteindelijk werd een email samengesteld met een zevental basiscomponenten. De samenstelling in oxiden en hun relatieve hoeveelheden zijn weergegeven in tabel 4.1 in massa%. Voor de bereiding werden analytisch zuivere grondstoffen gebruikt. Dit zijn bij voorkeur echter niet de oxiden vermeld in tabel 4.1. Dikwijls worden hiervoor de

overeenkomstige carbonaten, hydraten, hydroxiden, ... aangewend. Deze reagentia ontbinden bij de insmelttemperatuur met vrijstelling van een grote hoeveelheid gas. De vrijgestelde gassen vervullen verschillende belangrijke taken zoals het helpen homogeniseren van de smelt en het versnellen van het insmelten van bepaalde grondstoffen door de veroorzaakte meng- en roerbeweging. In dit werk werd SiO_2 , Na_2CO_3 , CaCO_3 , B_2O_3 , MgCO_3 , K_2CO_3 en $\text{Al}(\text{OH})_3$ voor de bereiding van het basisemail aangewend. De insmelttemperatuur en -tijd, de ovenatmosfeer en andere smeltcondities kunnen de uiteindelijke samenstelling en eigenschappen van het bekomen email nog aanzienlijk beïnvloeden. Daarom werd er in deze studie voor geopteerd het basisemail in bulk te bereiden bij de aanvang. Een hoeveelheid van ongeveer 15 kg werd ingesmolten in een semi-industriële oven, ter beschikking gesteld door Email-Brugge N.V. De bekomen emailvlokken werden direct gemalen tot poeder. Dit vereenvoudigt het homogeniseren (zie verder) bij het bijmengen van polyvalente metaalionen voor de verschillende experimenten. Op deze manier was een voldoende grote hoeveelheid “solvent” met gelijke eigenschappen ter beschikking voor de hele studie. Voor elke meetreeks is een honderdtal gram basisemail noodzakelijk. In tabel 4.1 is tevens een kwantitatieve analyse van het basisemail gegeven na bereiding uit de grondstoffen. Deze analyse toont dat na insmelten van de grondstoffen ook een kleine hoeveelheid Fe_2O_3 en ZrO_2 in het basisemail aanwezig zijn en het gehalte Al_2O_3 en MgO sterk gestegen is. Deze verontreinigingen worden geïntroduceerd door corrosie van het keramisch materiaal van de ovenwand.

Tabel 4.1 Samenstelling van het basisemail : theoretisch en na insmelten.

Oxide	Theoretisch gehalte massa%	Gehalte na insmelten massa%
SiO_2	64,0	$62,8 \pm 0,3$
Na_2O	18,0	$18,2 \pm 0,2$
CaO	8,0	$7,8 \pm 0,1$
B_2O_3	5,0	$4,9 \pm 0,1$
MgO	3,0	$3,5 \pm 0,1$
K_2O	1,0	$0,8 \pm 0,1$
Al_2O_3	1,0	$1,8 \pm 0,1$
Fe_2O_3	-	$0,12 \pm 0,01$
ZrO_2	-	$0,08 \pm 0,01$

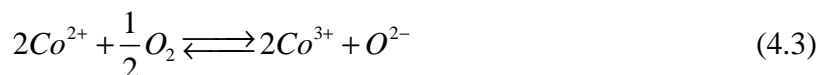
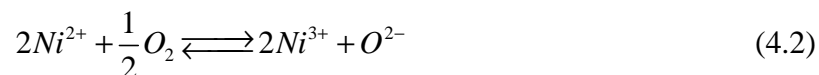
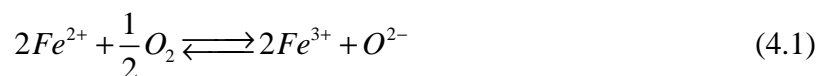
Bij het basisemail worden dan de elektroactieve bestanddelen ingesmolten op laboratoriumschaal. De onderzochte concentraties van ijzer, nikkel, kobalt en van de combinatie ijzer-nikkel zijn weergegeven in massa% in tabel 4.2. Voor de concentraties van

Tabel 4.2 De bestudeerde concentraties aan polyvalente metaalionen.

Oxide	Onderzochte concentratie massa%
Fe ₂ O ₃	1,0
	2,5
	5,0
	7,5
	10,0
Ni ₂ O ₃	0,25
	0,5
	0,75
	1,0
	1,25
	1,5
Co ₃ O ₄	0,25
	0,5
	1,0
	1,5
	2,0
Fe ₂ O ₃ + Ni ₂ O ₃	3,0
	0,5 + 0,5
	1,0 + 0,5
	2,5 + 0,5
	5,0 + 0,5
	10,0 + 0,5
	10,0 + 1,0
	10,0 + 2,0

nikkel en kobalt werden waarden gekozen overeenkomstig hoeveelheden die aangewend worden in industriële emails die een goede hechting geven. Voor ijzer werden veel hogere concentraties onderzocht. De reden hiervoor wordt gevonden in het reële emailleerproces. In de dunne-laagconfiguratie kan de ijzerconcentratie hoog oplopen als gevolg van de sterke oxidatie van het metaalsubstraat vóór de verweking van het email en het oplossen daarna in het vloeibare email (zie hoofdstukdeel 1.1.4). Om de emailleerreacties te bestuderen dienen dus ook hoge ijzergehalten onderzocht te worden. Voor de bereiding werd gebruik gemaakt van de analytisch zuivere oxiden Fe₂O₃, Ni₂O₃ en Co₃O₄. De afgewogen hoeveelheid oxide wordt eerst gehomogeniseerd met het basisemailpoeder en daarna ingesmolten in de elektrochemische cel met behulp van een kameroven bij 1523 K. Dit laatste proces vergt telkens een viertal uren. Bij 1523 K wordt het metaalion in de glasmatrix ingebouwd. Bij deze temperatuur en onder de heersende oxiderende omstandigheden dient rekening gehouden te worden met redoxevenwichten (4.1), (4.2) en (4.3) van de polyvalente metaalionen in de smelt. De vrijstelling van zuurstofgas kan eventueel tijdens het insmelten waargenomen

worden als bellen in de viskeuze smelt. Bij de analyse van de meetresultaten stemt de analytische concentratie van het ingebrachte oxide dus niet noodzakelijk overeen met de actuele concentratie van het polyvalent metaalion in zijn hogere oxidatietoestand.



4.3 De dichtheid van de gebruikte emails

Een kenmerk van de gebruikte glassmelten dat belangrijk is voor de analyse van de resultaten aan een roterende schijfelektrode, zie b.v. de vergelijking van Levich, is de dichtheid. Om een eerste schatting van de dichtheid van het glas te bekomen werden metingen uitgevoerd op vaste glasmonsters. Verschillende gestandaardiseerde technieken staan hiervoor ter beschikking. Een eenvoudige methode bestaat erin een massa- en volumebepaling van de monsters uit te voeren. De massabepaling is een triviaal probleem. Voor de bepaling van het volume van de monsters werd gebruik gemaakt van twee verschillende technieken. Enerzijds wordt het volume bepaald door de verplaatsing van een vloeistof te meten, overeenkomstig het principe van Archimedes. Het monster wordt gewogen in lucht en opgehangen in een vloeistof met gekende dichtheid, hier b.v. CCl_4 . Het massaverschil komt overeen met de massa van de verplaatste vloeistof. Via de dichtheid van de vloeistof wordt het volume van het monster bekomen. Anderzijds werd een gaspyknometer, type Accupyc 1330 van Micromeritics, ter beschikking gesteld door het Otto-Schott Instituut (Jena), aangewend. Dit toestel meet het gasvolume nodig om een recipiënt met gekende inhoud te vullen met en zonder ingebracht monster. De gemiddelden bekomen bij 298 K voor verschillende glassamenstellingen en de twee meetmethoden zijn weergegeven in tabel 4.3. Via de weging wordt systematisch een lagere waarde bekomen. Dit wordt ook in de literatuur teruggevonden [34, 35]. Mogelijke oorzaken zijn o.a. de niet volledige bevochtiging van het monster door de vloeistof, de dampspanning van de vloeistof, de vorm van het monster. Met de gaspyknometer wordt een hogere nauwkeurigheid bereikt.

Tabel 4.3 Vergelijking dichtheid bekomen via principe van Archimedes en gaspyknometer (T = 298 K).

Oxide	Concentratie massa%	Dichtheid	
		Principe van Archimedes g cm ⁻³	Gaspyknometer g cm ⁻³
Basisemail	-	2,524	2,560
Fe ₂ O ₃	2,5	2,480	2,516
	5,0	2,563	2,591
	10,0	2,636	2,668
Ni ₂ O ₃	0,5	2,525	2,552
	1,0	2,539	2,565
	1,5	2,553	2,578
Co ₃ O ₄	0,5	2,528	2,563
	1,0	2,545	2,578
	1,5	2,562	2,593

Om de dichtheid van het gesmolten glas te bepalen worden in de literatuur [36] een aantal methoden voorgesteld. In het eenvoudigste geval wordt de opwaartse druk gemeten met een platinakogel. Merker [179] toont aan dat via het principe van de gasbeldrukmeter, ook gebruikt voor de bepaling van de oppervlaktespanning, betere resultaten bekomen worden. Recentelijk wordt de dichtheid van glassmelten zelfs bepaald via video-opnamen aan de smelt [34]. Geen van deze technieken zijn echter gemakkelijk experimenteel toegankelijk. Een schatting van de dichtheid bij hogere temperaturen kan ook bekomen worden met behulp van de gemiddelde thermische uitzettingscoëfficiënt voor een zo groot mogelijk temperatuurinterval. De lineaire thermische uitzettingscoëfficiënt (α_L) kan eenvoudig bekomen worden via dilatometrie. Gezien glas normaal gesproken een isotroop materiaal is met een relatief kleine thermische uitzettingscoëfficiënt wordt de kubische uitzettingscoëfficiënt α_V benaderend gegeven door driemaal de lineaire α_L . In tabel 4.4 worden de gemiddelde kubische uitzettingscoëfficiënten van de aangewende emails met de hoogste concentratie polyvalent metaalion gegeven voor een temperatuurinterval van 293 tot 693 K. Bij deze concentraties kan de belangrijkste impact van het toegevoegde element verwacht worden. Het onderzochte temperatuurinterval is het standaardinterval gebruikt voor glasachtige materialen. De benodigde apparatuur werd ter beschikking gesteld door Email-Brugge N.V. De resultaten tonen dat toevoegen van polyvalente metaalionen de uitzettingscoëfficiënt van het email verlaagt. Doch ook voor de hoogste concentratie aan polyvalente metaalionen blijft de daling beperkt tot hooguit 7 % ten opzichte van het basisemail. Dit is een logisch resultaat. Deze eigenschap wordt hoofdzakelijk bepaald door de opbouw van het glasnetwerk en vooral de verhouding netwerkvormende/netwerkwijzigende oxiden. Telkens wordt uitgegaan van hetzelfde basisemail zodat de verhouding

netwerkvormende/netwerkwijzigende oxiden gelijk blijft. Verder zal als beste schatting voor de dichtheid bij de meettemperatuur de waarde bij 673 K (zie tabel 4.4) aangewend worden, berekend met behulp van de dichtheid bij 298 K, bekomen via de gaspyknometermethode, en de gemiddelde kubische uitzettingscoëfficiënt over het interval van 298 tot 673 K.

Tabel 4.4 Gemiddelde kubische uitzettingscoëfficiënt voor het temperatuurinterval van 293 tot 673 K en berekende dichtheid bij 673 K.

	α_v 10^{-7} K^{-1}	Dichtheid g cm^{-3}
Basisemail	310	2,508
met 1,5 massa% Ni_2O_3	304	2,526
met 3,0 massa% Co_3O_4	298	2,630
met 10 massa% Fe_2O_3	301	2,615
met 10 massa% Fe_2O_3 + 2 massa% Ni_2O_3	289	2,580

4.4 De temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit

Het belang van de viscositeit van de emailsmelten voor dit werk is tweëerlei. In de eerste plaats is de viscositeit, net zoals de dichtheid, een noodzakelijke parameter voor de analyse van de meetresultaten aan een roterende schijfelektrode. De viscositeit van de smelt bepaalt daarnaast ook de ondergrens van het temperatuurinterval waarbinnen experimenten met een roterende schijfelektrode uitgevoerd kunnen worden. Bij hogere viscositeit of dus lagere temperatuur zorgen de verhoogde wrijvingskrachten van de smelt op de elektrode ervoor dat de grens van de mechanische stabiliteit van het keramisch materiaal waaruit de elektrode bestaat, bereikt wordt. Bij nog verder afkoelen zal de keramische buis breken. Anderzijds dient bij dalende temperatuur ook een steeds hoger vermogen geleverd te worden door de rotator om een bepaalde rotatiesnelheid te bereiken en te onderhouden waardoor ook het vermogen van de rotator uiteindelijk een beperkende factor wordt.

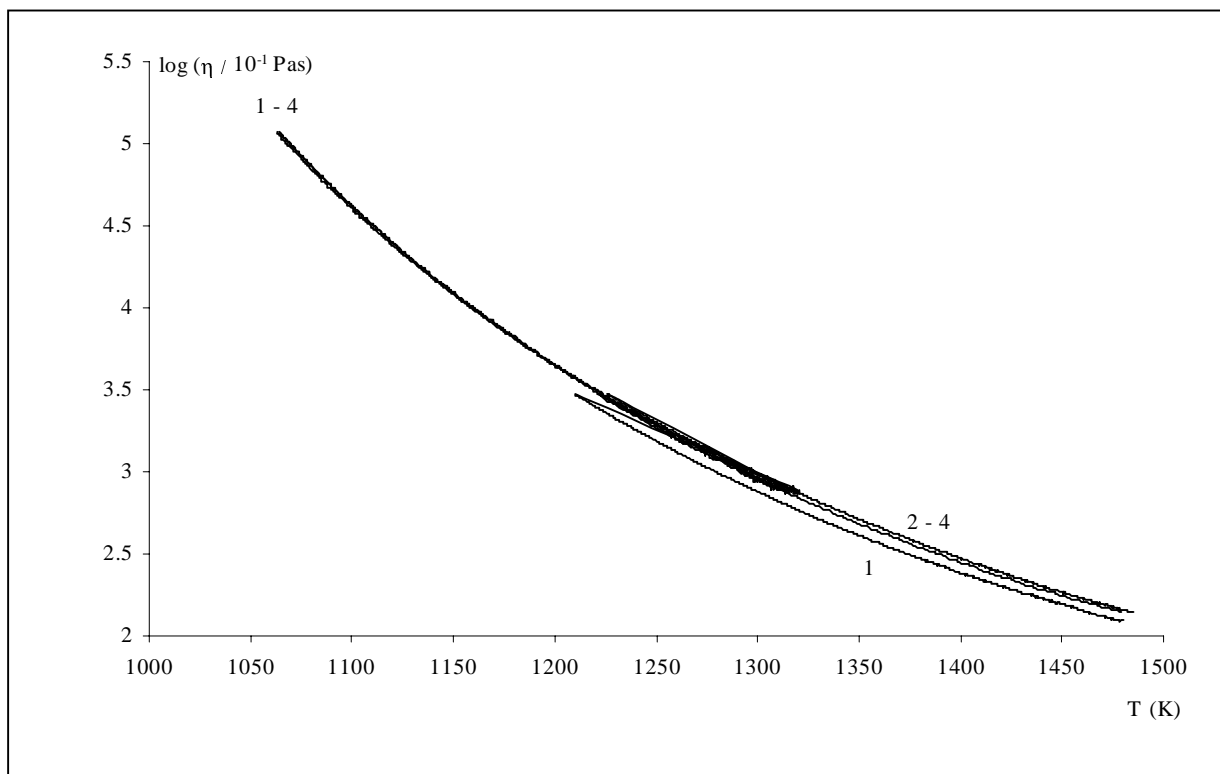
Het viscositeitsbereik van glassmelten beslaat meer dan twaalf grootteorden. Verschillende meetmethoden zijn dan ook ontwikkeld voor de bepaling van de viscositeit in functie van de temperatuur naargelang het onderzochte interval. Voor het nuttige bereik van de emailsmelten in dit werk is een roterende-cilinderviscosimeter, type Baehr VIS 403 (Otto-Schott Instituut, Jena), meest geëigend. Deze viscosimeter bestaat uit een smalle platinacilinder die geroteerd wordt in een cilindrische kroes waarin de onderzochte smelt is aangebracht. Beide bevinden zich in een ovenkamer waarvan de temperatuur zeer nauwkeurig gecontroleerd wordt. Tijdens deze experimenten wordt het koppel op de cilinder gemeten. De viscositeit wordt daaruit

berekend volgens vergelijking (4.4) die de variatie van de viscositeit in functie van het gemeten koppel en de afmetingen van cilinder en kroes weergeeft [34].

$$\eta = \frac{1}{4\pi L} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{R^2} \right) \left(\frac{\tau}{\omega} \right) \quad (4.4)$$

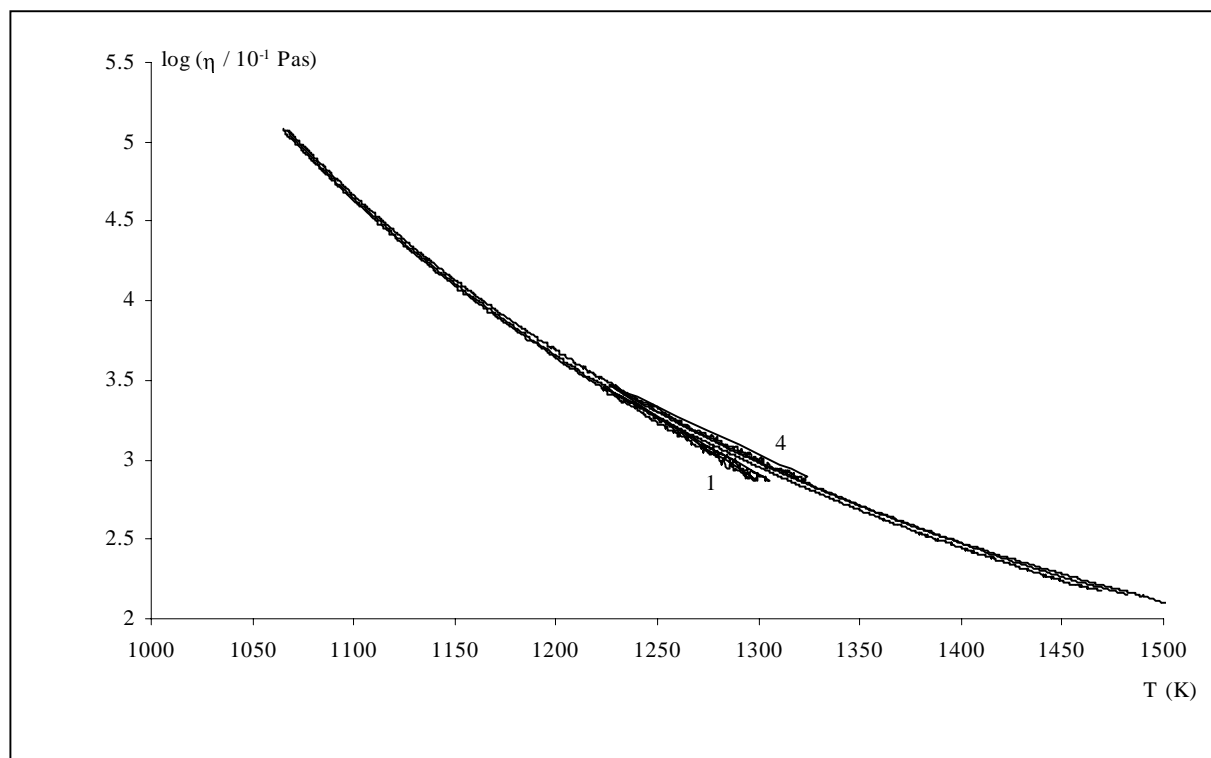
waarin η de viscositeit (Pas), L de lengte en r de straal van de cilinder (m), R de straal van de kroes (m), ω de hoeksnelheid waarmee de cilinder roteert (rad s^{-1}) en τ het koppel (Nm).

In figuur 4.1, 4.2 en 4.3 zijn de experimentele gegevens voor smelten met respectievelijk ijzer, nikkel en kobalt en verschillende gebruikte concentraties van de polyvalente metaal-ionen weergegeven bij temperaturen van 1073 K tot 1500 K. Daarnaast wordt telkens ook de curve voor het basisemail gegeven. De metingen werden gestandaardiseerd ten opzichte van het DGG1-glas¹⁰. Twee rotatiesnelheden werden gebruikt, namelijk 10 omwentelingen per minuut voor het temperatuurinterval van 1073 tot 1323 K en 250 omwentelingen per minuut voor het temperatuurinterval van 1223 tot 1500 K. Bij volledig Newtoniaans gedrag van de smelt, dit betekent dat de viscositeit onafhankelijk is van de aangewende kracht, wordt in het overlappende temperatuurinterval een zelfde waarde voor de viscositeit bekomen. Enkel in

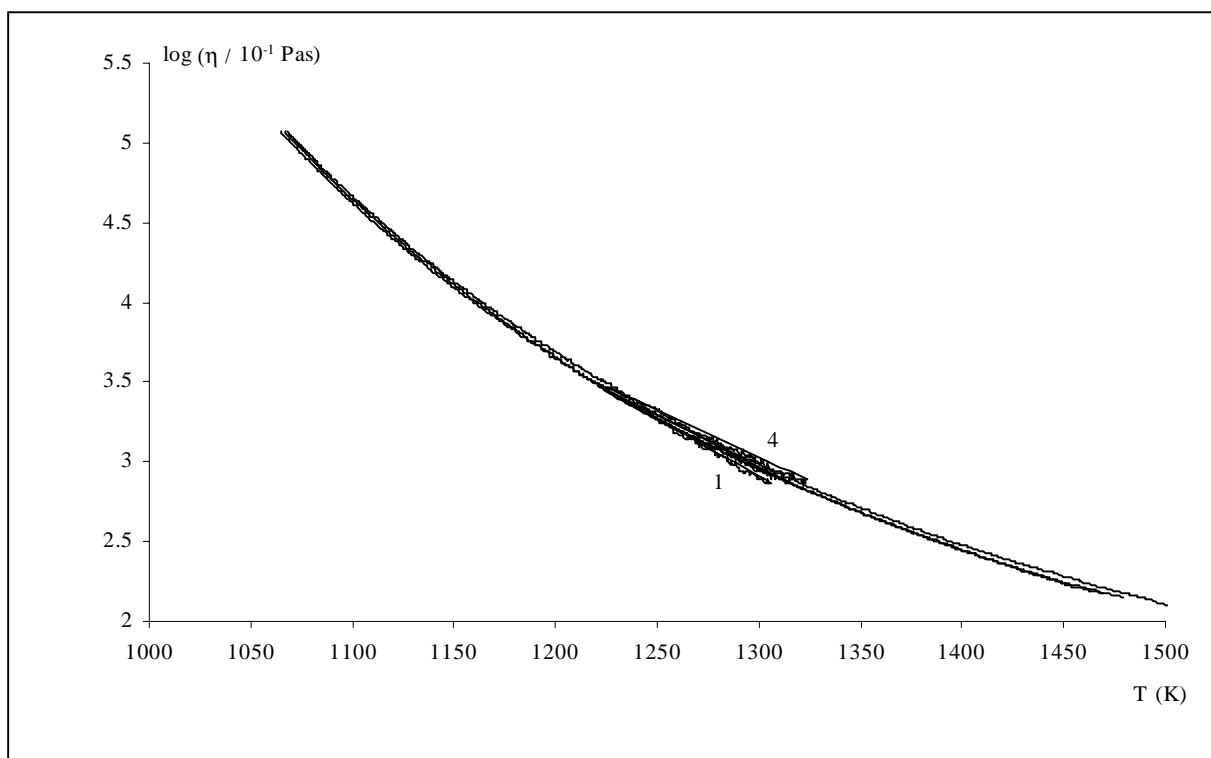


Figuur 4.1 Viscositeit in functie van de temperatuur voor smelten gedoteerd met Fe_2O_3 , in massa% : (1) 10, (2) 5, (3) 2,5 en (4) het basisemail.

¹⁰ Deutsche Glasgemeinschaft



Figuur 4.2 Viscositeit in functie van de temperatuur voor smelten gedoteerd met Ni_2O_3 , in massa% : (1) 1,5, (2) 1, (3) 0,5 en (4) het basisemail.



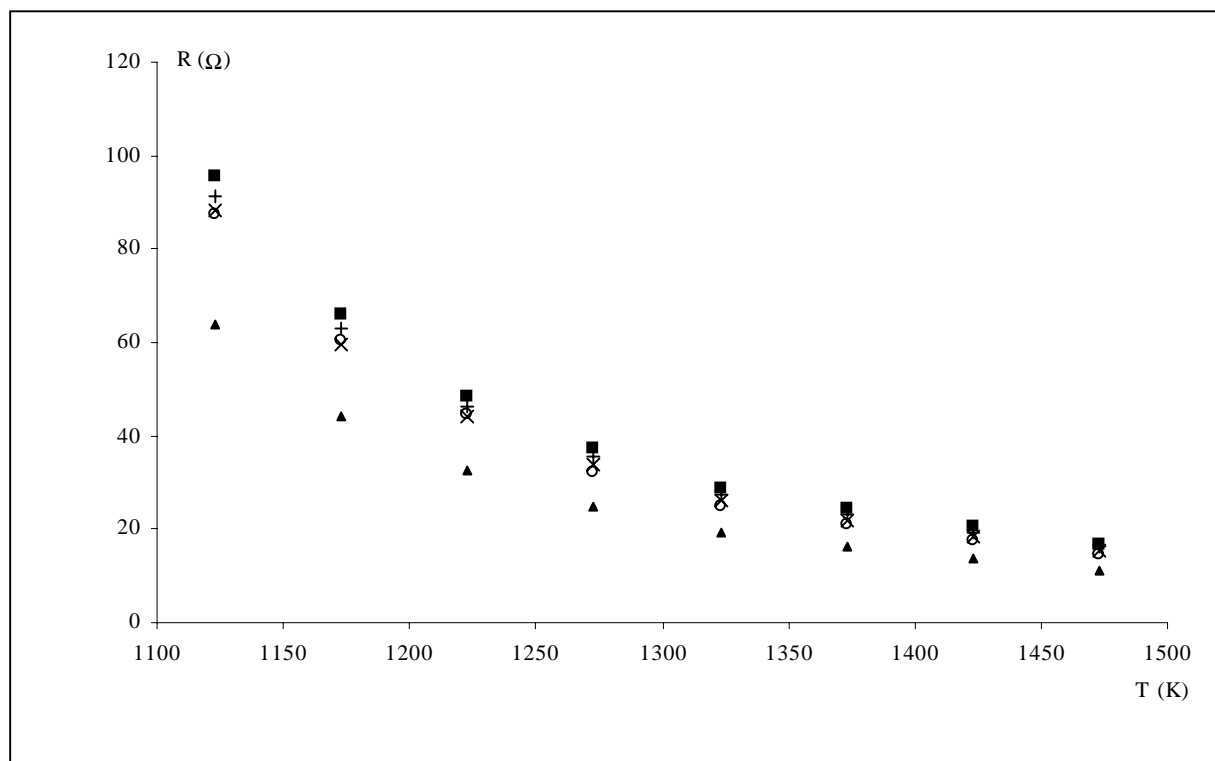
Figuur 4.3 Viscositeit in functie van de temperatuur voor smelten gedoteerd met Co_3O_4 , in massa% : (1) 1,5, (2) 1, (3) 0,5 en (4) het basisemail.

het geval van de hoogste ijzerconcentratie wordt een lichte afwijking van het Newtoniaans gedrag waargenomen. Deze resultaten tonen ook aan dat de viscositeit slechts zeer weinig varieert in functie van de concentratie aan polyvalent metaalion en het soort metaalion.

Volgens Bockris [40] wordt de viscositeit hoofdzakelijk bepaald door de opbouw van het driedimensionale netwerk. Hoe meer het netwerk opgesplitst is hoe lager de viscositeit. De verhouding netwerkvormende/netwerkwijzigende oxiden legt in grote mate de viscositeit van de bereide smelt vast. Ter vergelijking, de viscositeit van zuiver water bedraagt $10,02 \cdot 10^{-4}$ Pas en deze van lucht $18,19 \cdot 10^{-6}$ Pas bij 1 bar en 293 K [180].

4.5 Het elektrisch geleidingsvermogen

Een derde belangrijke eigenschap van de aangewende glassmelten is het elektrisch geleidingsvermogen. Bij stroomvoerende experimenten veroorzaakt de resistiviteit van de smelt een potentiaalval tussen referentie- en werkelektrode. De actuele potentiaal aan de werkelektrode zal daardoor kleiner zijn dan de aangelegde potentiaal. Indien de resistiviteit te groot is, kunnen aldus foutieve meetresultaten bekomen worden wanneer niet gecorrigeerd wordt voor de ohmse potentiaalval. Het elektrisch geleidingsvermogen is sterk afhankelijk van de temperatuur. Waar de viscositeit de ondergrens van het temperatuurinterval voor experimenten met een roterende schijfelektrode vastlegt, zal de resistiviteit van de smelt het bruikbare temperatuurinterval ook voor statische voltammetrische experimenten beperken. In figuur 4.4 zijn de resistiviteit van het basisemail en van smelten gedoteerd met 2,5 en 10 massa% Fe_2O_3 , 1 massa% Ni_2O_3 en 1 massa% Co_3O_4 uitgezet ten opzichte van de temperatuur. Er dient opgemerkt te worden dat deze metingen uitgevoerd werden tussen werk- en tegenelektrode in de eerder beschreven cel waarin ook alle andere elektrochemische experimenten uitgevoerd werden. Normalisatie voor elektrodeoppervlak en -geometrie kan enkel approximatief uitgevoerd worden. Wel is het zo dat voor alle getoonde resultaten deze parameters gelijk gehouden werden. Bij vergelijken van de curven voor de verschillende concentraties aan polyvalente metaalionen met de curve voor het basisemail, wordt slechts een lichte daling van de resistiviteit bij stijgende concentratie vastgesteld. Enkel voor de hoogste ijzerconcentratie (10 massa%) is een meer uitgesproken verlaging merkbaar. Deze vaststellingen zijn volledig in overeenstemming met wat in hoofdstukdeel 1.3.1 vermeld wordt. Het elektrisch geleidingsvermogen wordt hoofdzakelijk bepaald door de mobiele alkali-ionen. Hun gehalte (zie tabel 4.1) wordt juist met dit doel relatief hoog gekozen. Of er



Figuur 4.4 Variatie van de weerstand tussen werk- en tegenelektrode met de temperatuur voor smelten met verschillende samenstelling : (■) basisemail, (+) 2,5 massa% Fe₂O₃, (○) 1 massa% Ni₂O₃, (x) 1 massa% Co₃O₄, (▲) 10 massa% Fe₂O₃.

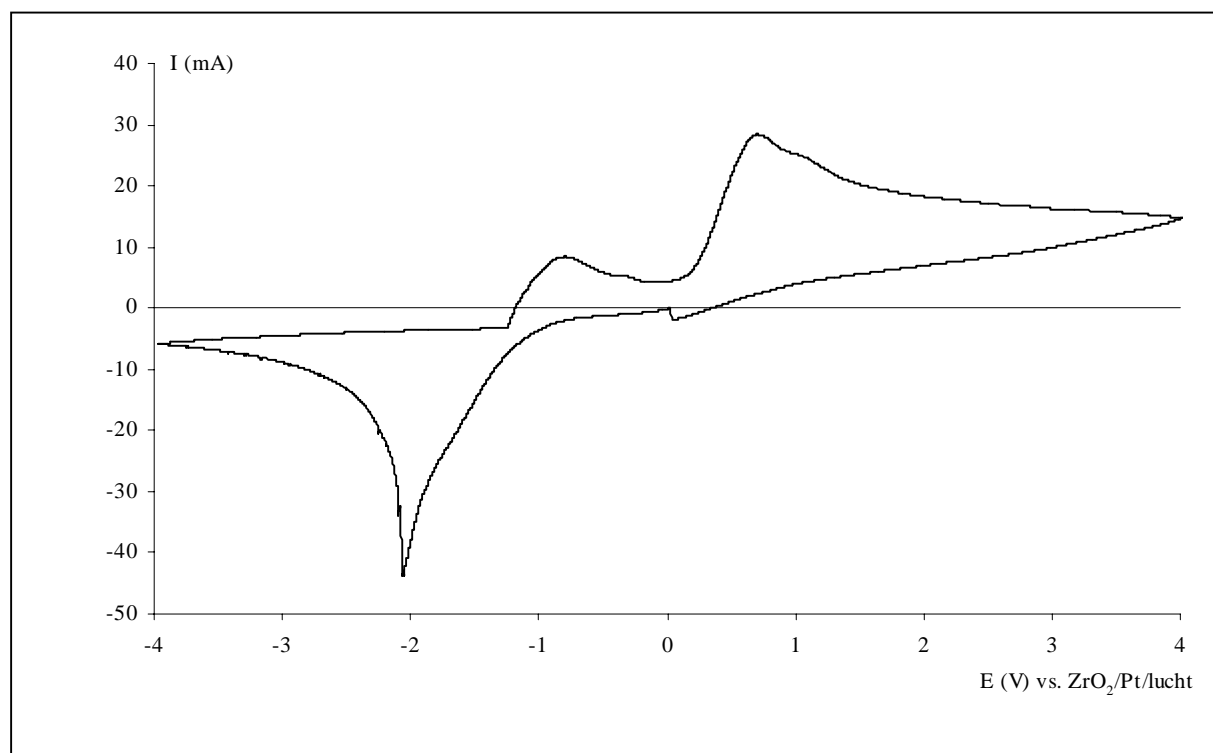
een correctie zal dienen uitgevoerd te worden voor de ohmse potentiaalval hangt af van de grootte van de gemeten stroom. Courant voorkomend zijn stromen van de orde van 1 mA. Uit hoger vermelde experimenten en de resultaten weergegeven in figuur 4.4 blijkt dat in het 1100 tot 1500 K temperatuurgebied een stroom van 1 mA een ohmse potentiaalval hoger dan 10 mV zal veroorzaken bij de hoogste temperatuur, oplopend tot circa 100 mV bij de laagste temperatuur. Hierbij wordt er van uitgegaan, steunend op de geometrische configuratie van cel en elektroden, dat de elektrische weerstand tussen referentie- en werkelektrode niet veel afwijkt van de weerstand tussen werk- en tegenelektrode. Eerstgenoemde kon niet rechtstreeks gemeten worden. Derhalve zal vaak een IR-dropcorrectie [112] dienen te worden uitgevoerd. Deze correctie kan met de gebruikte software zowel tijdens als na het experiment uitgevoerd worden.

4.6 Elektroactiviteit van het basisemail

De samenstelling van het basisemail werd zo gekozen dat geen polyvalente metaalionen aanwezig zijn. Bij extreme potentialen valt echter te verwachten dat de glasmatrix zelf oxidatie- of reductiereacties zal ondergaan. Daarnaast is het mogelijk dat ook het elektrodemateriaal niet inert blijft bij extreem oxidatieve polarisaties onder de relatief

corrosieve experimentele omstandigheden. Een elektrochemische studie van het basisemail met de verschillende technieken die voor de gedoteerde smelten toegepast zullen worden, is een essentiële stap in dit werk om de verder bekomen meetresultaten efficiënt te kunnen analyseren en interpreteren. Tijdens elk voltammetrisch experiment vloeit naast de Faraday-stroom, die ontstaat door oxidatie of reductie van het elektroactief bestanddeel, telkens ook een capacitieve stroom door het op- of ontladen van de dubbellaagcapaciteit aan de fasegrens werkelektrode/elektrolyt. Door een aantal technieken zoals vierkantsgolfvoltammetrie kan de capacitieve bijdrage in de gemeten stroom sterk gereduceerd worden doch zelden volledig geëlimineerd. Indien de voorwaarden van potentiaalvariatie dezelfde zijn, zijn de capacitieve stromen bij goede benadering dezelfde voor een glassmelt die een polyvalent element bevat en de overeenkomstige basissmelt zonder polyvalent element. Het voltammogram bekomen in deze laatste smelt kan dan afgetrokken worden van de voltammogrammen opgenomen in de smelten met polyvalente metaalionen om de bijdrage van de capacitieve stroom te minimaliseren.

In figuur 4.5 is een cyclisch voltammogram weergegeven opgenomen bij 1173 K over een zeer ruim potentiaalgebied. Hierin komt het bruikbare potentiaalvenster duidelijk naar voor.



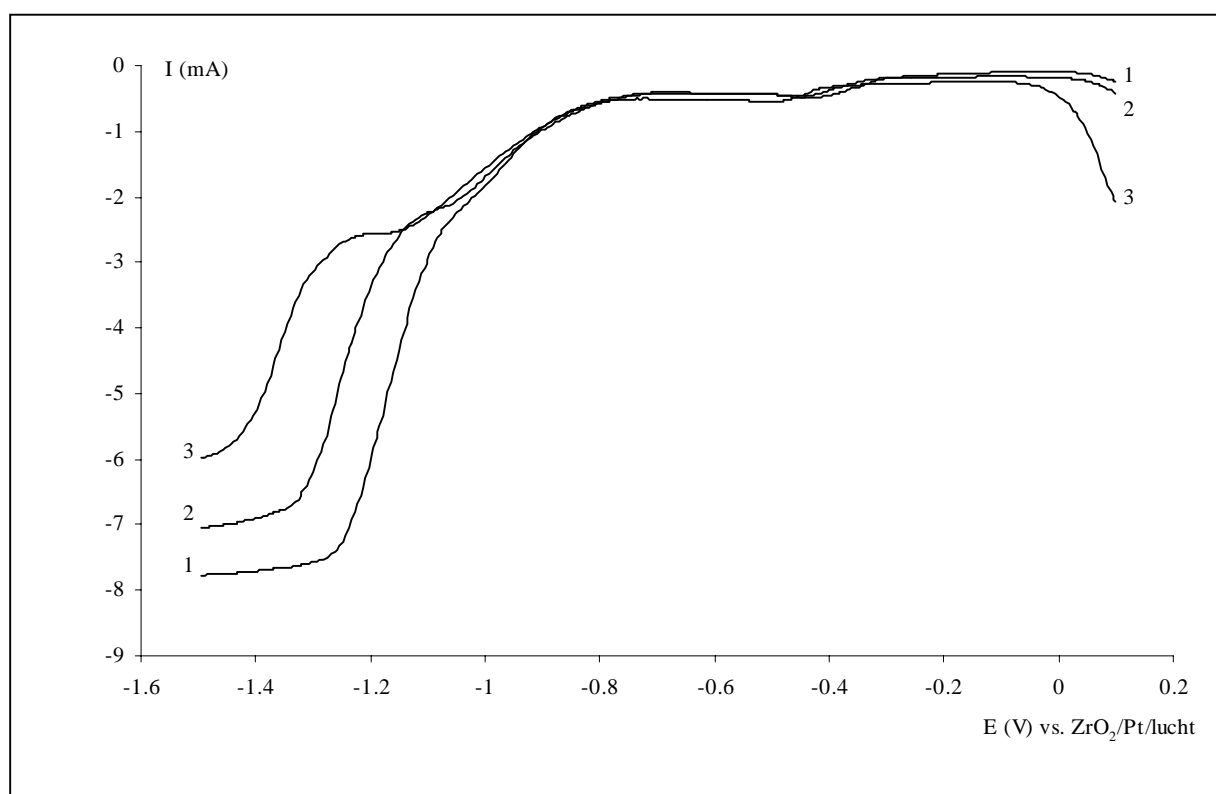
Figuur 4.5 Cyclisch voltammogram in het basisemail bij 1173 K, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $E_s = 0 \text{ V}$, $E_{\lambda,1} = -4,0 \text{ V}$, $E_{\lambda,2} = 4,0 \text{ V}$.

Als kathodische rand van het potentiaalvenster kan in dit glas een potentiaal van circa -1,0 V vs. $\text{ZrO}_2/\text{Pt}/\text{lucht}$ (verder afgekort als RE) aangenomen worden. Vanaf deze potentiaal stijgt de kathodische stroom immers sterk. In de literatuur worden hiervoor drie verschillende mogelijke verklaringen gevonden. Bij potentialen negatiever dan -1,0 V vs. RE zou de kathodische stroom stijgen door reductie van siliciumionen uit het netwerk tot elementair silicium [130], door de vorming van een silicium-platina legering [130, 181] of door de vorming van een natrium-platina legering [176]. Het voltammogram zelf kan hier geen uitsluitsel geven. De scherpe daling van de stroom bij een potentiaal van ongeveer -2,0 V vs. RE, die kan wijzen op een afzetting met blokkering van het elektrodeoppervlak, en de piek bij -0,8 V vs. RE in het terugkerende deel van de potentiaalvariatie die zou kunnen verklaard worden door het heroplossen van de afgezette laag, worden immers mogelijk geacht in de drie vooropgestelde hypothesen. In dit onderzoek werd experimentele evidentie voor de eerste twee hypothesen gevonden na een chronoamperometrisch experiment gevolgd door SEM-EDX en XRD analyse. Hiertoe werd een platinaplaatje ondergedompeld in het basisemail bij 1473 K en gedurende 800 s op een potentiaal van -1,5 V vs. RE gebracht. Daarna werd de elektrode zo snel mogelijk uit de smelt genomen en afgekoeld tot kamertemperatuur. Het resterende glas werd mechanisch verwijderd waarna het oppervlak via XRD en SEM-EDX onderzocht werd. Dit onderzoek toonde aan dat er platina-siliciumlegeringen en elementaire silicium deeltjes op het elektrodeoppervlak afgezet werden.

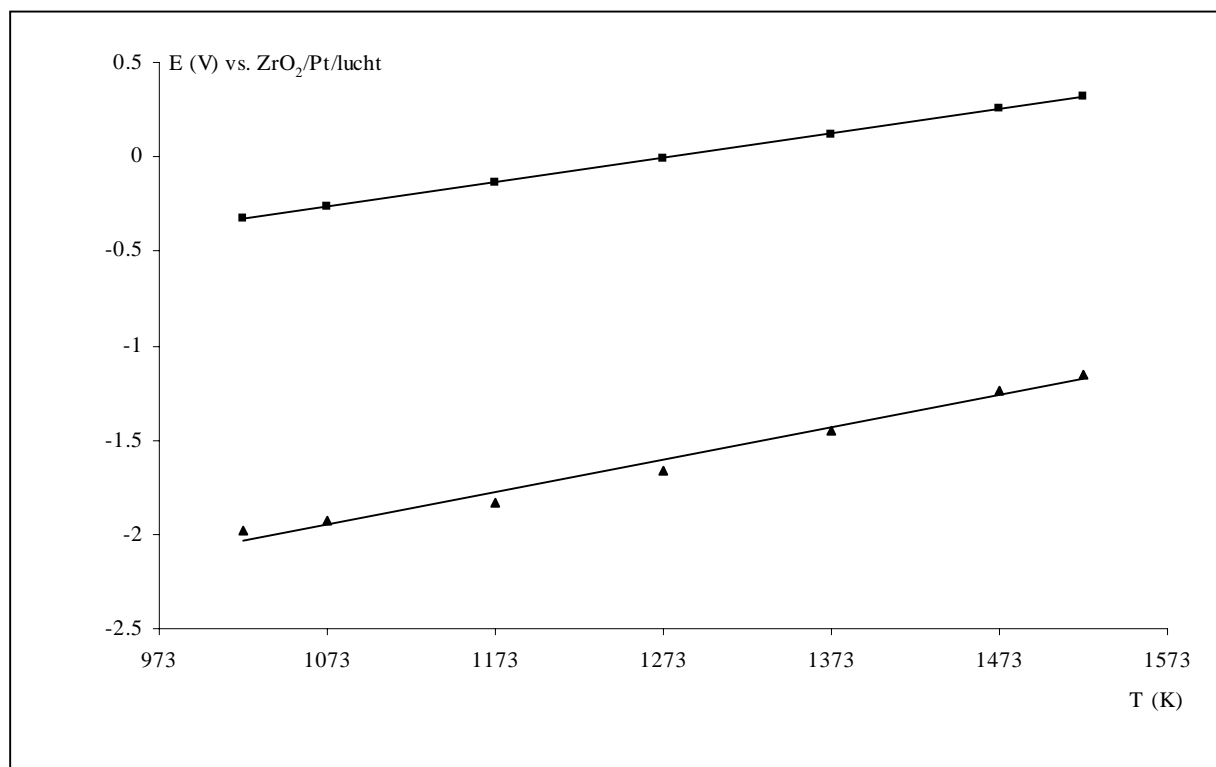
Als anodische rand van het potentiaalvenster kan in het aangewende glas een potentiaal van circa 0,2 V vs. RE aangenomen worden. Vanaf deze potentiaal stijgt de anodische stroom immers sterk. In de literatuur worden twee hypothesen naar voor geschoven om deze hoge anodische stromen te verklaren. Enerzijds wordt gesteld dat de stroom veroorzaakt wordt door het oplossen van de platinawerkelektrode [130]. Anderzijds wordt ondersteld dat de stroom ontstaat door oxidatie van O^{2-} -ionen uit het netwerk tot zuurstofgas [181]. Opnieuw werd om eventueel uitsluitsel te kunnen geven een chronoamperometrisch experiment uitgevoerd. Aan een platinaplaatje werd nu een potentiaal van 0,5 V vs. RE aangelegd gedurende 800 s. Daarna werd deze werkelektrode zo snel mogelijk uit de smelt verwijderd en zowel elektrode als cel vlug afgekoeld tot kamertemperatuur. Een grote hoeveelheid gasbellen werd vastgesteld zowel in het resterende glas aan de werkelektrode als in de kroes met de afgekoelde smelt. Dit vormt een indicatie voor de geldigheid van de tweede hypothese. Bovendien werd na mechanisch verwijderen van het resterende glas op de werkelektrode een

zo goed als gaaf oppervlak teruggevonden. Een meer diepgaande studie van de anodische en kathodische rand van het potentiaalvenster vallen buiten het doel van dit werk.

Wel belangrijk voor het verdere onderzoek bleek de temperatuurafhankelijkheid van het potentiaalvenster. Dit wordt verduidelijkt aan de hand van enkele vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen bij variërende temperatuur en weergegeven in figuur 4.6. Door variatie van de temperatuur blijkt het mogelijk een reactie die aanvankelijk slechts als rug in de anodische of kathodische rand zichtbaar was toch nog kwantitatief te analyseren. Voor het gebruikte glas zijn in figuur 4.7 de anodische en kathodische limiet, bekomen via vierkantsgolfvoltammetrie, in functie van de temperatuur uitgezet. De keuze van de stroom die als grenswaarde wordt genomen, is enigszins arbitrair. De waarde kan nog aangepast worden naargelang de grootte van het te meten stroomsignaal en dus de concentratie van het elektroactieve bestanddeel, de gebruikslimieten van de apparatuur indachtig.



Figuur 4.6 Vierkantsgolfvoltammogrammen in het basisemil bij $f = 50$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,5$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende temperaturen, in K : (1) 1473, (2) 1373, (3) 1273.



Figuur 4.7 Anodische en kathodische limiet van het potentiaalvenster voor vierkantsgolfvoltammetrie in het basisemail in functie van de temperatuur bij $f = 50$ Hz en $\Delta E_p = 0,050$ V.

Hoofdstuk 5

Voltammetrisch gedrag van ijzer

5.1 Inleiding

In de literatuur betreffende het elektrochemisch onderzoek van polyvalente elementen in gesmolten glas is ijzer wellicht meest bestudeerd [78, 82-84, 130-131, 182-188]. Een logische verklaring wordt gevonden in het feit dat ijzer als onzuiverheid voorkomt in verschillende grondstoffen voor industrieel smelten van glas, vooral in siliciumdioxide. De dieperliggende reden voor het veelvuldig onderzoek is echter meer complex. Zowel driewaardig als tweewaardig ijzer aanwezig in glas vertoont een absorptieband in het visuele gebied van het elektromagnetische spectrum en de absorptieband is voor beide oxidatietoestanden verschillend. Vele toepassingen waaronder vensterglas, optisch glas,... vereisen een kleurloos of specifiek absorberend glas zodat een bepaling van de ijzerconcentratie en ook de concentratieverhouding van de twee mogelijke oxidatietoestanden van primair belang is, zelfs voor eenvoudige toepassingen.

Onderzoek betreffende het elektrochemisch gedrag en de elektrochemische bepaling van ijzer in glassmelten gebeurt het laatste decennium hoofdzakelijk via vierkantsgolfvoltammetrie [82-105]. Andere technieken die aangewend worden zijn voltammetrie met lineaire [77-78] en cyclische [79] potentiaalvariatie, pulsvoltammetrie [79-81] en chronopotentiometrie

[109-110]. Bij de hoge smelttemperaturen van silicaatglas heeft vierkantsgolfvoltageammetrie de betere gevoeligheid en resolutie [82]. Het polyvalente ijzer werd in glassmelten met sterk verschillende samenstelling onderzocht. Wel gaat het telkens om glassoorten met slechts twee of drie, maximaal vier basiscomponenten, namelijk SiO_2 , Na_2O , CaO en B_2O_3 of Al_2O_3 . De bestudeerde ijzerconcentraties zijn over het algemeen gelegen tussen 0,1 en 2,5 massa% Fe_2O_3 [53, 70, 130, 152]. In deze studies worden vooral thermodynamische data betreffende de redoxevenwichten van ijzerionen in de glassmelt evenals hun transportdata afgeleid. Wanneer onderzoek naar ijzer als onzuiverheid in producten uit glas verricht wordt, liggen doorgaans concentraties tussen 0,01 en 0,5 massa% voor [43]. Aanvankelijk werd met normale vierkantsgolfvoltageammetrie een detectielimiet van 0,015 mol% [82] gehaald. Door toepassen van inverse vierkantsgolfvoltageammetrie kon door Claußen [172] de detectielimiet nog aanzienlijk verlaagd worden en zijn concentraties tot 0,004 – 0,005 mol% Fe_2O_3 toegankelijk. Naast de concentratie en samenstelling van de glassmelt werd ook de invloed van insmeltcondities zoals samenstelling van de ovenatmosfeer, insmelttemperatuur, ontgassingadditieven, ... op het redoxgedrag van ijzer onderzocht [71, 89, 187, 189].

Naast elektrochemische technieken worden ook een groot aantal spectroscopische methoden [190-195] toegepast voor de studie van ijzer in glas. Het voornaamste onderscheid met de vorige technieken is dat de analyse bijna steeds gebeurt op een vast monster na afkoelen van de smelt tot kamertemperatuur. Bij zulke metingen dient er altijd rekening mee gehouden te worden dat het evenwicht van redoxreacties kan verschuiven tijdens het afkoelen, zeker wanneer meerdere polyvalente ionen aanwezig zijn. Spectroscopie bij hoge temperatuur wordt tot nog toe slechts in beperkte mate toegepast [81, 196-199]. Deze spectroscopische studies tonen onder meer aan dat zowel voor driewaardig als voor tweewaardig ijzer in glas twee coördinatiegetallen mogelijk zijn, namelijk vier en zes. Dit compliceert de karakterisering van het ijzersysteem in glas sterk. Niet alleen de valentie maar ook de coördinatie zal afhangen van de basiciteit en dus de samenstelling van het glas en van de insmeltcondities.

Het uitgevoerde werk is in het licht van het voorgaande innoverend in meerdere aspecten. Vooreerst wordt het onderzoek uitgevoerd in een meer complex basisglas, een email. Wat elektrochemische technieken aangaat, wordt ook een belangrijke nieuwe stap gezet. Voor het eerst is een steady-state configuratie, een roterende schijfelektrode, ontwikkeld voor silicaatsmelten. Deze techniek schept nieuwe mogelijkheden voor elektrochemisch onderzoek, voor continue en on-line bepalingen van polyvalente elementen in glassmelten en

voor bepaling van o.a. transportdata. Daarnaast worden relatief hoge ijzerconcentraties in glassmelten onderzocht. Voor deze concentraties wordt geopteerd om de inbrand van het emailleerproces voor de ijzerionen zo goed mogelijk te modelleren.

5.2 Non-steady-state condities

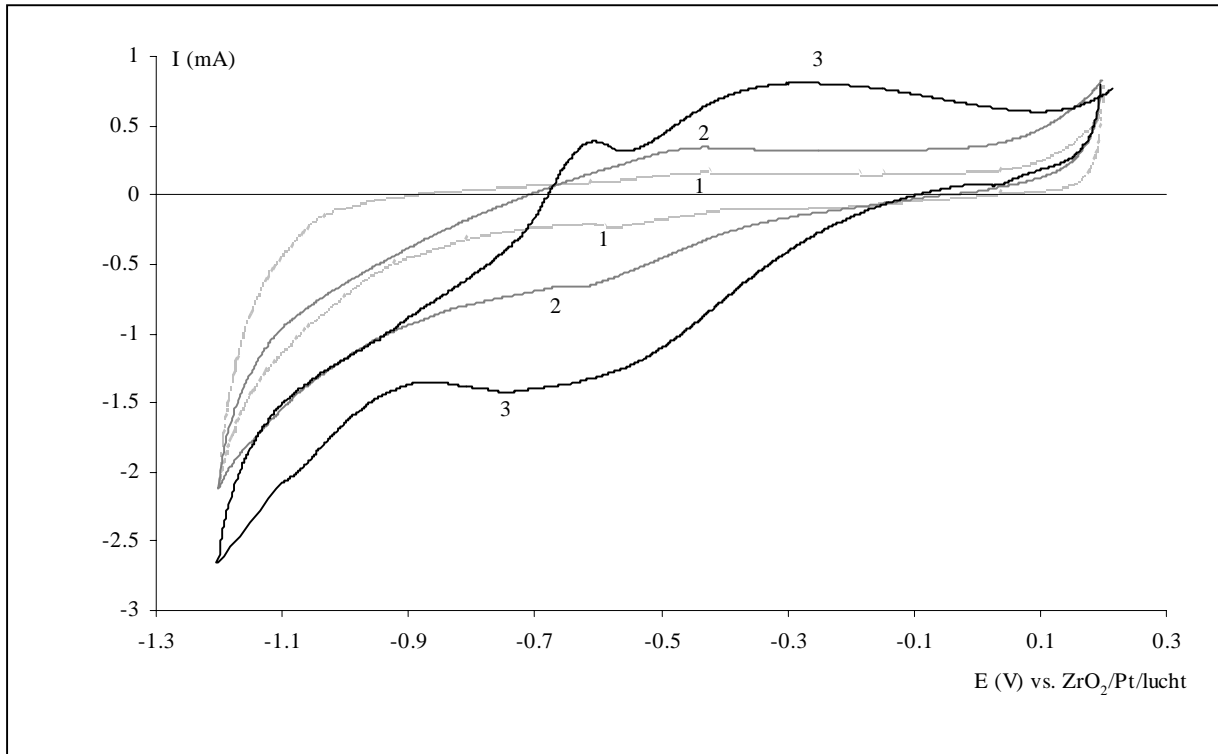
5.2.1 Voltammetrisch gedrag

In glassmelten worden twee oxidatietoestanden voor ijzer gerapporteerd, namelijk tweewaardig en driewaardig ijzer. De emailsmelten met het polyvalente ijzer worden in dit werk bereid door insmelten van Fe_2O_3 in het basisemail. Op basis van literatuurgegevens wordt het toegevoegde ijzer verwacht hoofdzakelijk als Fe(III) in de smelt aanwezig te zijn. Bij een potentiaalvariatie van de anodische naar de kathodische limiet van het potentiaalvenster wordt in eerste instantie een elektrodereactie verwacht waarbij het Fe(III) gereduceerd wordt tot Fe(II) volgens



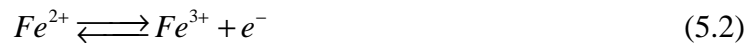
Het is hierbij niet de bedoeling om het mechanisme van de reactie weer te geven. In een eerste benadering is het gerechtvaardigd de coördinatieve bindingen van Fe(III) en Fe(II) met niet-brugvormende en/of vrije oxyanionen van het basisemail buiten beschouwing te laten. In de literatuur [182-188] betreffende het ijzersysteem in glassmelten wordt reactie (5.1) gerapporteerd als elektrodereactie voor tal van glassamenstellingen en ijzerconcentraties in een breed temperatuurinterval. De vermelde halfwaardepotentialen ($E_{1/2}$) voor deze reactie situeren zich rond -0,5 V vs. RE. De exacte waarde varieert met de samenstelling en temperatuur van de smelt.

In figuur 5.1 zijn cyclische voltammogrammen opgenomen bij 1473 K met een polarisatiesnelheid van 100 mV s^{-1} in een smelt met 2,5 en 5 massa% Fe_2O_3 weergegeven. De polarisatie start bij 0,2 V vs. RE en wordt omgekeerd bij -1,2 V vs. RE. Ter vergelijking is ook de curve opgenomen in het basisemail onder dezelfde experimentele voorwaarden toegevoegd. Zowel voor de smelt met 2,5 als 5 massa% wordt één reductiegolf met een $E_{1/2} = -0,41 \text{ V vs. RE}$ waargenomen. Een logische hypothese is dat deze golf overeenstemt met de reductie volgens reactie (5.1). Voor de 2,5 massa% Fe_2O_3 is in het terugkerende deel van het voltammogram één oxidatiepiek met $E_p = -0,43 \text{ V vs. RE}$ aanwezig die normaal



Figuur 5.1 Cyclische voltammogrammen bij 1473 K, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $E_s = 0,2 \text{ V}$, $E_\lambda = -1,2 \text{ V}$ en verschillende concentraties Fe_2O_3 , in massa%: (1) 0, (2) 2,5, (3) 5.

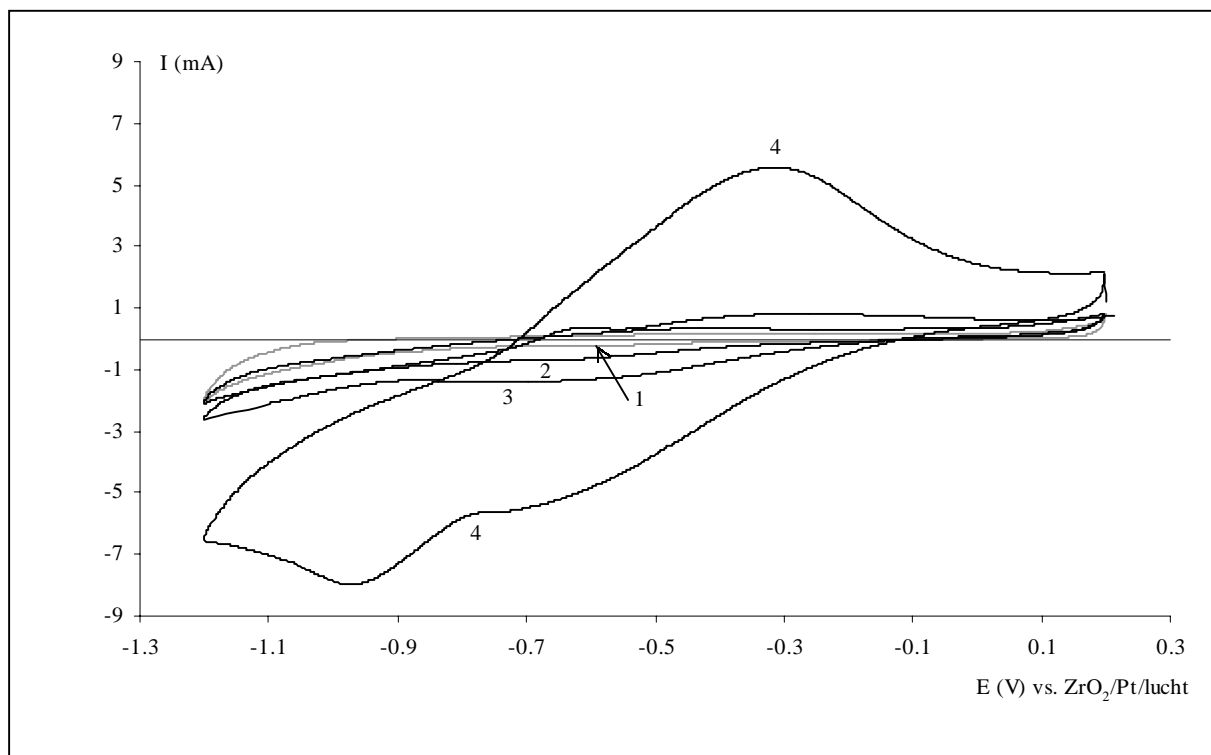
gesproken correspondeert met de oxidatie van de reactieproducten gevormd tijdens het heengaande deel, of schematisch



In de curve voor 5 massa% Fe_2O_3 wordt naast een zeer brede oxidatiepiek ($E_p = -0,31 \text{ V}$ vs. RE) een veel kleiner piekje ($E_p = -0,64 \text{ V}$ vs. RE) waargenomen. De relatieve verhouding van de hoogte van de reductiegolf met $E_{1/2} = -0,41 \text{ V}$ vs. RE en de oxidatiepiek met $E_p = -0,31 \text{ V}$ vs. RE laat toe te onderstellen dat reactie (5.2) het elektrodeproces is dat plaatsgrijpt bij deze laatste. Het oxidatiepiekje met $E_p = -0,64 \text{ V}$ vs. RE wijst erop dat mogelijk tijdens de heengaande polarisatie nog een ander reactieproduct gevormd wordt. De ermee geassocieerde reductiegolf kan gemaskeerd worden door de hoge golf van het reductieproces van reactie (5.1). Een andere mogelijkheid is dat deze tweede reductiegolf verscholen zit achter de sterke stroomstijging als gevolg van de ontbinding van het glasnetwerk aan de rand van het potentiaalvenster. Door aanrijking aan of op het elektrodeoppervlak is de oxidatiegolf wel zichtbaar. Uitbreiden van het potentiaalvenster is echter niet mogelijk bij de smelt met 2,5 en 5 massa% Fe_2O_3 . Een instabiel elektrodesignaal wordt bekomen vanaf $-1,2 \text{ V}$ vs. RE indien tot $-1,3$ of $-1,4 \text{ V}$ vs. RE gepolariseerd wordt. Dit is in tegenstelling met wat in figuur 4.5 voor het basisemail gevonden wordt. Uit deze vaststellingen is het plausibel aan te nemen dat

in aanwezigheid van 2,5 en 5 massa% Fe_2O_3 in de buurt van de $E_\lambda = -1,2$ V vs. RE nog een reductiereactie plaatsvindt. Het instabiel elektrodesignaal kan bij de beschouwde temperaturen wijzen op een reactie waarbij het elektrodeoppervlak actief gewijzigd wordt [130, 181], b.v. door legeringsvorming, en dit oppervlak niet langer inert is.

Het cyclische voltammogram opgenomen in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 bij dezelfde temperatuur, polarisatiesnelheid en potentiaalgebied levert extra informatie in dit verband. Een dergelijk voltammogram is weergegeven in figuur 5.2. De voltammogrammen voor de lagere concentraties en basisemal worden eveneens ter vergelijking ingevoegd. Gedurende de heengaande polarisatie worden nu een reductiegolf met $E_{1/2} = -0,42$ V vs. RE en een reductiepiek met $E_p = -0,97$ V vs. RE waargenomen. Voor de reductiegolf met $E_{1/2} = -0,42$ V vs. RE is het waarschijnlijk dat de elektrodereactie in eenvoudige vorm gegeven wordt door reactie (5.1). De halfwaardepotentiaal stemt binnen de foutengrenzen voor cyclische voltammetrie in glassmelten (± 25 mV) overeen met deze van de reductiegolf gevonden in de smelten met 2,5 en 5 massa% Fe_2O_3 . Een logische hypothese voor de tweede elektrodereactie met $E_p = -0,97$ V vs. RE tijdens het heengaande deel van de potentiaalvariatie

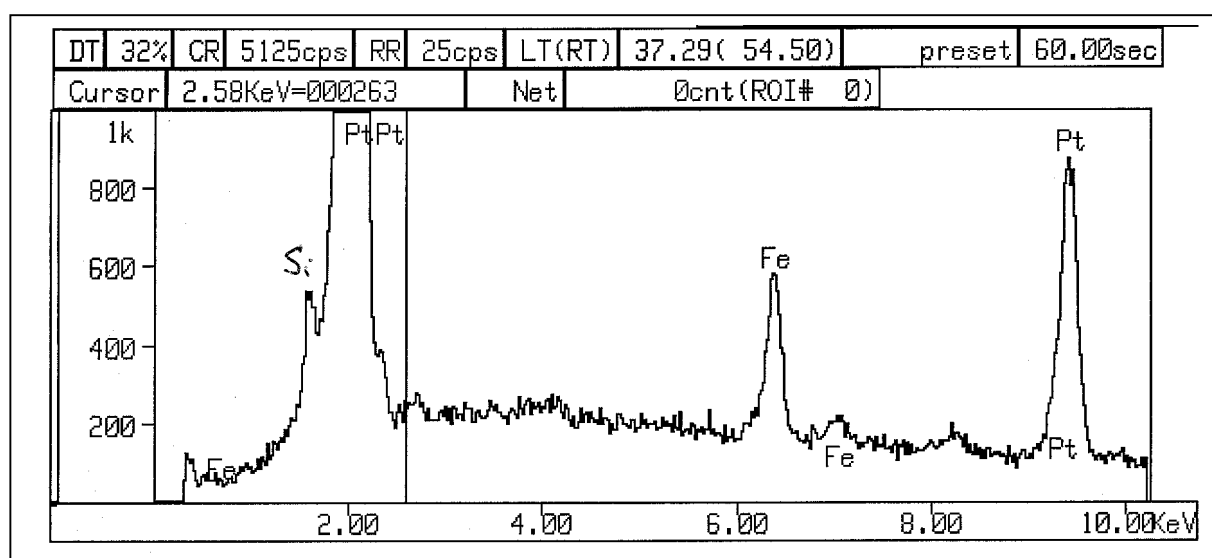


Figuur 5.2 Cyclische voltammogrammen bij 1473 K, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $E_s = 0,2$ V, $E_\lambda = -1,2$ V en verschillende concentraties Fe_2O_3 , in massa%: (1) 0, (2) 2,5, (3) 5, (4) 10.

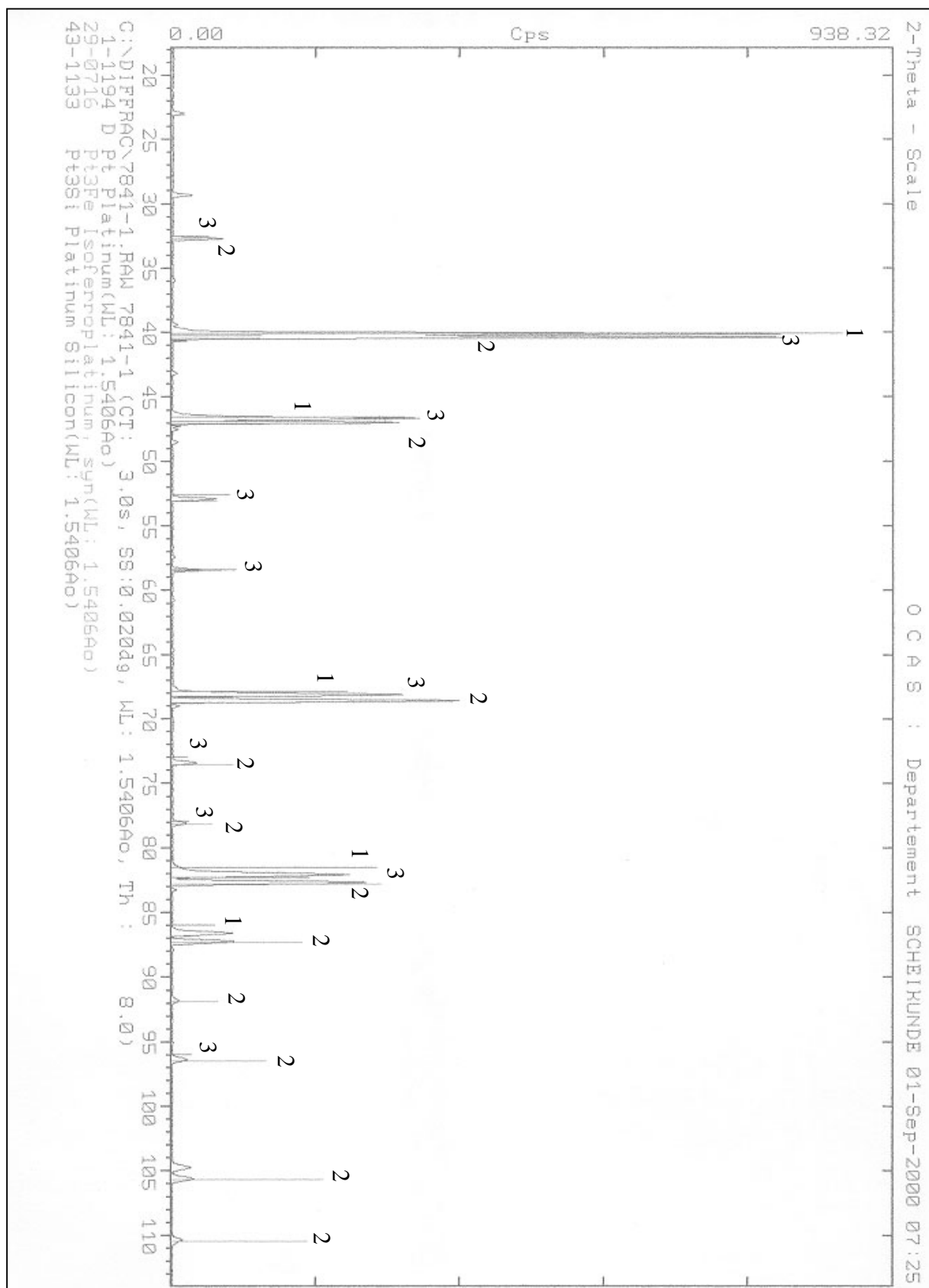
is de reductie van Fe(III) tot metallisch ijzer, schematisch weergegeven als



Om deze hypothese te testen werd een potentiaalstapexperiment gecombineerd met een oppervlakanalyse. Als werkelektrode werd hiervoor uitzonderlijk een platinaplaatje (oppervlak = 2 cm²) in een smelt met 10 massa% Fe₂O₃ gebracht samen met de gebruikelijke referentie- en tegenelektrode. Bij 1473 K werd het plaatje gedurende 700 s op een potentiaal van -1,1 V vs. RE gebracht. Indien reactie (5.3) doorgaat in de tweede reductiegolf zou volgens figuur 5.2 bij deze potentiaal metallisch ijzer op de elektrode worden afgezet. Na 700 s polarisatie werd de werkelektrode zo snel mogelijk uit de smelt genomen en afgekoeld tot kamertemperatuur. Daarna werd het resterende glas op de elektrode mechanisch verwijderd en de elektrode onderworpen aan een oppervlakstudie met behulp van EDX en XRD analyse. Het EDX-spectrum in figuur 5.3 toont aan dat naast platina ook de elementen silicium en ijzer op het elektrodeoppervlak teruggevonden worden. Deze techniek geeft echter geen uitsluitsel betreffende de fase waarin deze elementen aanwezig zijn en dit zouden eventueel nog restanten van het gesmolten glas kunnen zijn. In het X-stralendiffractogram van het elektrodeoppervlak in figuur 5.4 kunnen nagenoeg alle pieken éénduidig toegekend worden aan drie fasen, namelijk het platina van de elektrode zelf, een isoferroplatinumfase (Pt₃Fe) en een platina-siliciumfase (Pt₃Si). De combinatie van EDX en XRD toont aan dat na polarisatie bij -1,1 V vs. RE twee extra fasen op het elektrodeoppervlak terug te vinden zijn.



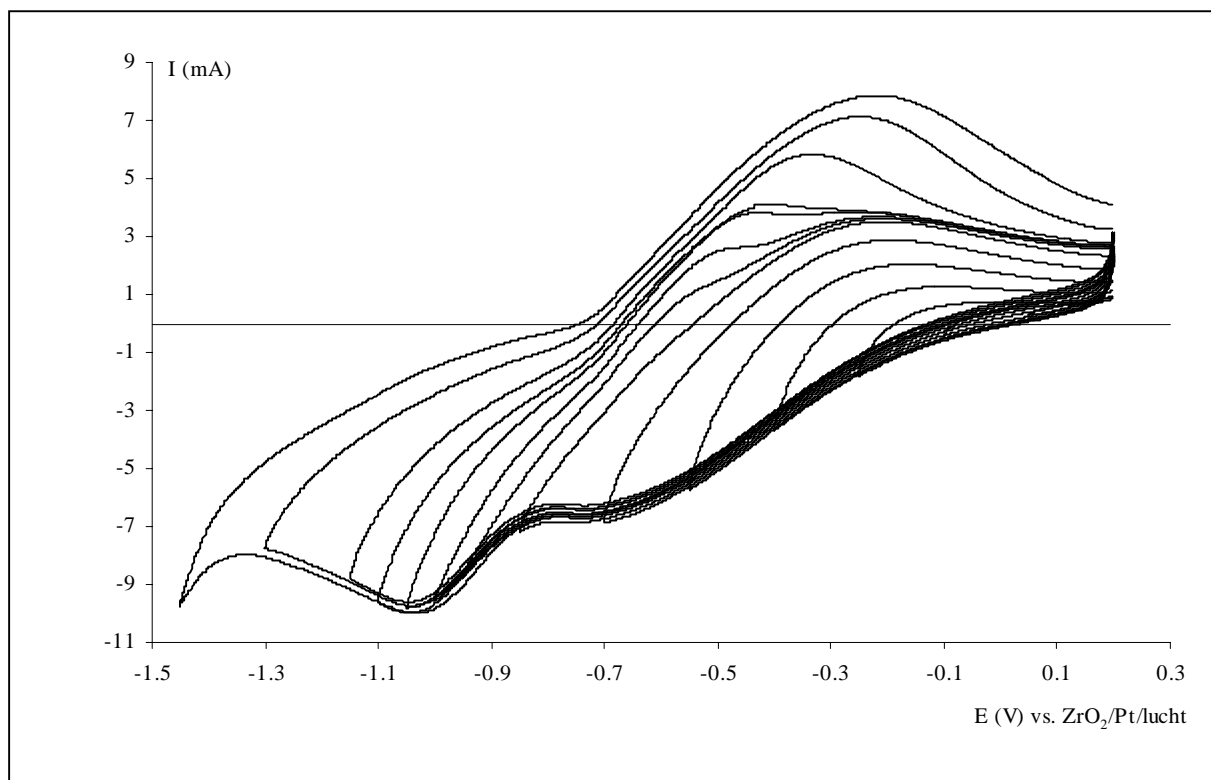
Figuur 5.3 EDX-spectrum aan het oppervlak van een platina-elektrode na een polarisatie van 700 s bij een potentiaal van -1,1 V vs. RE en 1473 K in een smelt met 10 massa% Fe₂O₃.



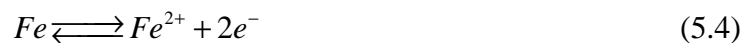
Figuur 5.4 X-stralendiffractogram aan het oppervlak van een platina-elektrode na een polarisatie gedurende 700 s bij een potentiaal van -1,1 V vs. RE en 1473 K in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 : (1) zuiver platina, (2) isoferroplatinum en (3) platina-silicium.

De vorming van een fase met silicium is te verwachten gezien de aangewende potentiaal bij de rand van het potentiaalvenster ligt. Voor de kathodische limiet wordt als mogelijke reactie de reductie van Si(IV) uit het netwerk tot Si(0) aangenomen (zie ook in hoofdstukdeel 4.5). De vorming van isoferroplatinum is een nieuw gegeven en suggereert een vorming van metallisch ijzer in de tweede reductiepiek van het cyclisch voltammogram voor de smelt met 10 massa% Fe_2O_3 (zie figuur 5.2). Hierbij dient opgemerkt dat reactie (5.3) zeker niet de bedoeling heeft het werkelijke mechanisme weer te geven of dit zelfs te benaderen.

Opmerkelijk is ook dat in het cyclisch voltammogram voor de smelt met 10 massa% Fe_2O_3 (figuur 5.2) terug slechts één zeer brede piek met $E_p = -0,32 \text{ V vs. RE}$ in het terugkerende deel van de potentiaalvariatie waargenomen wordt. De piekpotentiaal van deze oxidatiereactie stemt wel zeer goed overeen met de piekpotentiaal van de brede oxidatiepiek waargenomen bij smelten met 2,5 en 5 massa% Fe_2O_3 . Ook hier zou dan kunnen aangenomen worden dat reactie (5.2) aan de werkelektrode plaatsvindt bij deze piek. Voor het feit dat een Fe_2O_3 -concentratie van 5 massa% apparent aanleiding gaf tot één reductiegolf en twee oxidatiegolven en een concentratie van 10 massa% tot het omgekeerde kon aanvankelijk geen mogelijke verklaring gevonden worden. Derhalve werd het probleem verder onderzocht. Er kon aangetoond worden dat het kleine oxidatiepiekje met $E_p = -0,64 \text{ V vs. RE}$ uit de curve met 5 massa% Fe_2O_3 in de smelt bij de curve met 10 massa% Fe_2O_3 gemaskeerd wordt door de zeer brede oxidatiepiek met $E_p = -0,32 \text{ V vs. RE}$ door een reeks cyclische voltammogrammen op te nemen waarbij de omkeerpotentiaal gevarieerd wordt. Dit gebeurde in stappen van 150 mV van 0,2 V tot -1,45 V vs. RE en in het potentiaalinterval van de tweede reductiepiek met $E_p = -0,97 \text{ V vs. RE}$ in stappen van 50 mV. In figuur 5.5 zijn de voltammogrammen weergegeven bekomen in een dergelijk experiment opgenomen in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 en een polarisatiesnelheid van 100 mV s^{-1} bij 1473 K. Hierin komt duidelijk naar voor dat het oxidatiepiekje met $E_p = -0,62 \text{ V vs. RE}$, waargenomen in de smelt met 5 massa% Fe_2O_3 , ook in de smelt met 10 massa% Fe_2O_3 kan geobserveerd worden. Vanaf het moment dat de polarisatierichting omgekeerd wordt in het potentiaalgebied van de tweede reductiepiek is eerst een rug en daarna een piek zichtbaar die bij een $E_\lambda = -1,05 \text{ V vs. RE}$ al even hoog is als de tweede oxidatiepiek. Deze experimentele gegevens tonen duidelijk aan dat reactieproducten van de elektrode reactie tijdens de tweede reductiepiek terug geoxideerd worden bij de elektrode reactie van de eerste oxidatiepiek. Voor deze laatste kan reactie (5.4) vooropgesteld worden.

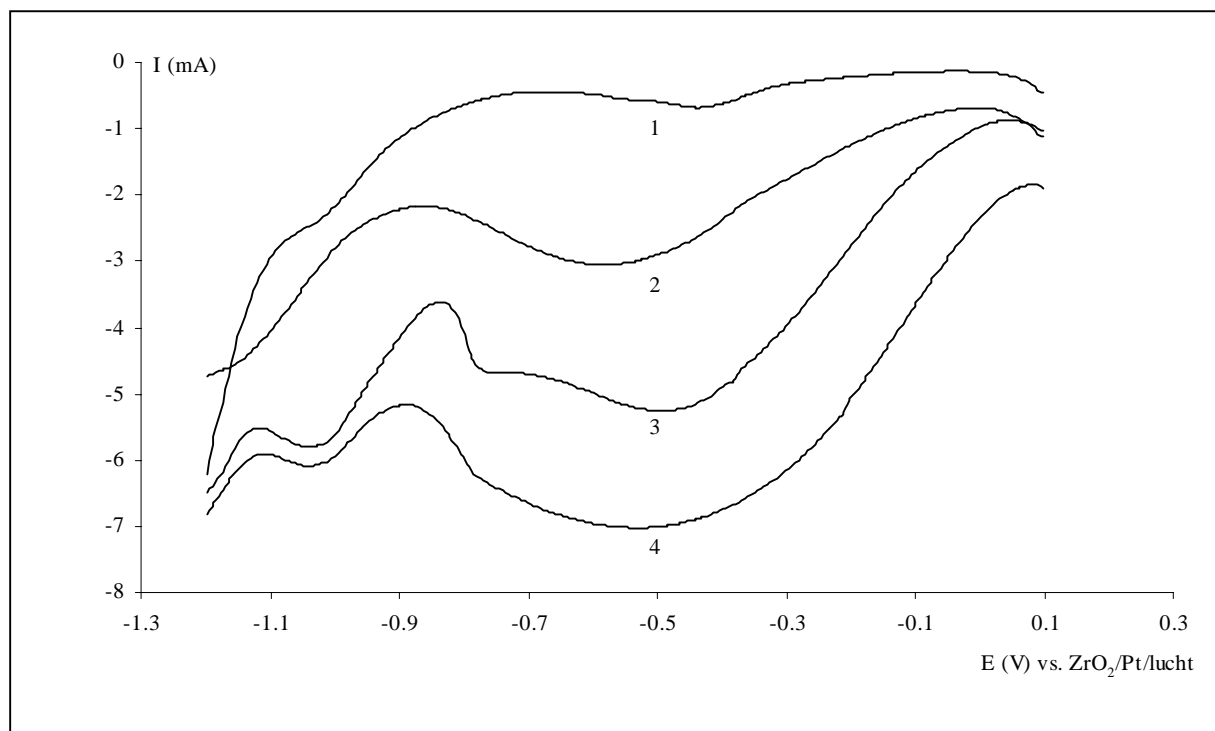


Figuur 5.5 Cyclische voltammogrammen bij 1473 K, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, 10 massa% Fe_2O_3 , $E_s = 0,2 \text{ V}$ en variabele E_λ van 0,050 V tot -1,45 V in stappen van 150 en 50 mV.



Bij een meer negatieve omkeerpotentiaal toont figuur 5.5 dat de eerste oxidatiepiek steeds hoger wordt. Dit laat toe een nieuwe hypothese te formuleren voor de ene oxidatiepiek met $E_p = -0,31 \text{ V}$ vs. RE voor de smelt met 10 massa% Fe_2O_3 in figuur 5.2, namelijk dat het een sompiek voorstelt van de twee afzonderlijk waargenomen oxidatiepieken voor de smelt met 5 massa% Fe_2O_3 in figuur 5.1. Als elektrode reactie kan nu een opeenvolging van reactie (5.4) en (5.2) vooropgesteld worden in plaats van de eerder vermelde hypothese dat enkel reactie (5.2) zou doorgaan.

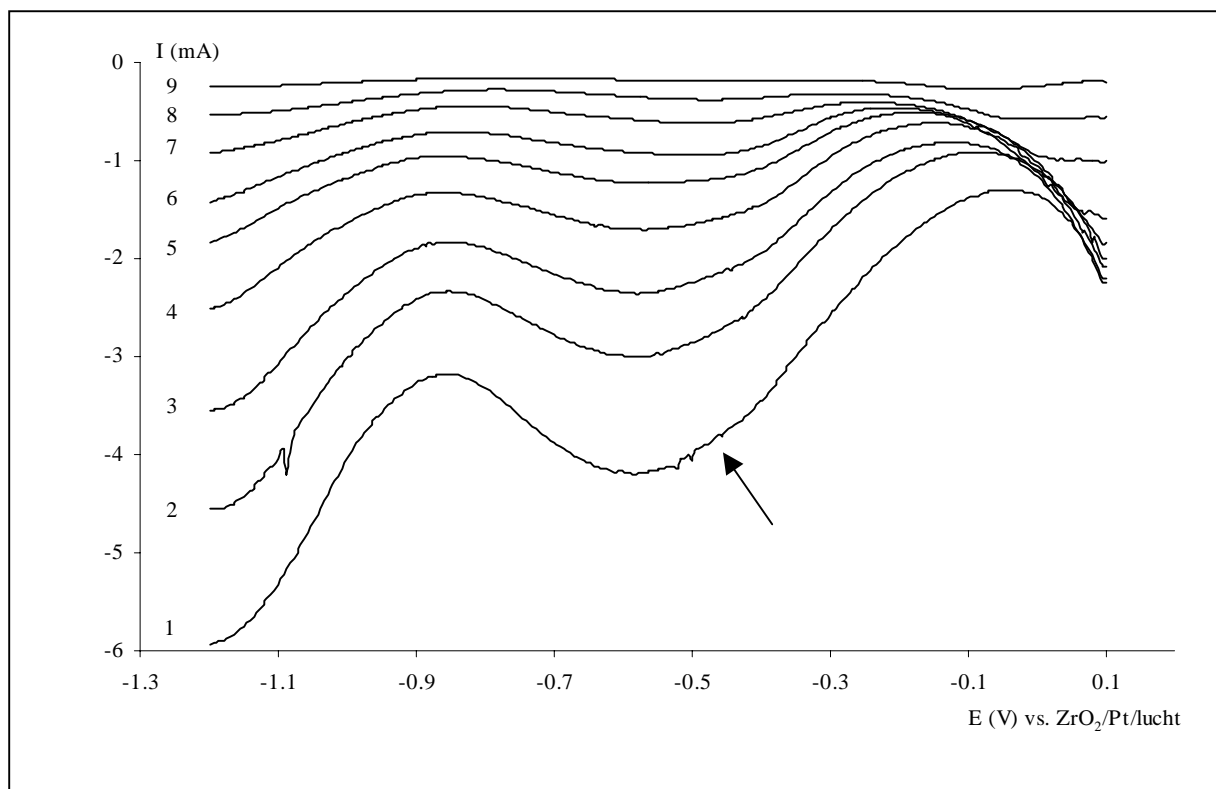
Indien nu een vierkantsgolfvoltammogram beschouwd wordt, opgenomen van de anodische tot de kathodische limiet van het potentiaalvenster, kan verwacht worden dat vanaf 5 massa% Fe_2O_3 in de smelt twee reductiepieken gedetecteerd zullen worden. In figuur 5.6 zijn de vierkantsgolfvoltammogrammen met 2,5, 5 en 10 massa% Fe_2O_3 in de smelt bij 1473 K en een frequentie van 100 Hz weergegeven. De beginpotentiaal bedraagt 0,1 V en de eindpotentiaal -1,2 V vs. RE. Uitbreiding naar meer negatieve potentialen is ook hier om dezelfde redenen als vermeld voor cyclische voltammetrie niet mogelijk. Uit deze data is



Figuur 5.6 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K, $f = 100$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,2$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende concentraties Fe_2O_3 , in massa% : (1) 0, (2) 2,5, (3) 5, (4) 10.

meteen de veel betere resolutie van vierkantsgolfvoltammetrie ten opzichte van cyclische voltammetrie duidelijk. In het vierkantsgolfvoltammogram voor 5 massa% Fe_2O_3 is nu ook reeds de tweede reductiepiek met $E_p = -1,05$ V vs. RE terug te vinden waar deze met cyclische voltammetrie enkel in de curve met de hoogste ijzerconcentratie waargenomen wordt.

Bovendien laat vierkantsgolfvoltammetrie een belangrijke asymmetrie zien in de eerste reductiepiek, overeenstemmend met de elektrodereactie van het type weergegeven in vergelijking (5.1), voor de concentraties van 5 en 10 massa% Fe_2O_3 in de smelt. Dit is totaal niet zichtbaar voor de zwak van de oplopende basislijn gescheiden eerste reductiegolf in de cyclische voltammogrammen. Deze asymmetrie wordt ook merkbaar in de curven voor 2,5 massa% Fe_2O_3 bij lagere temperaturen. Bij een hogere vierkantsgolffrequentie neemt de asymmetrie eveneens toe. Het effect van de temperatuur op de vorm van de eerste reductiepiek kan vastgesteld worden in de vierkantsgolfvoltammogrammen van figuur 5.7. De curven werden opgenomen van 0,1 naar -1,2 V vs. RE met een vierkantsgolffrequentie van 200 Hz. Bij temperaturen van 1423 tot 1273 K wordt een rug waargenomen langs anodische zijde van de piek en verder van 1273 tot 1073 K vlt de kathodische zijde af. Het effect van de frequentie op de symmetrie van de piek wordt duidelijk door vergelijken van de curven



Figuur 5.7 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 2,5 massa% Fe_2O_3 , $f = 200$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,2$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende temperaturen, in K : (1) 1473, (2) 1423, (3) 1373, (4) 1323, (5) 1273, (6) 1223, (7) 1173, (8) 1123, (9) 1073.

voor 2,5 massa% bij 1473 K in figuren 5.6 en 5.7. Bij 200 Hz is een rug merkbaar. Deze piekverbreding wordt ook in de literatuur [86, 182, 200] beschreven in borosilicaat- en natrium-calcium-silicaatglas. Onder voorwaarden van specifiek uitgekozen waarden van experimentele parameters wordt zelfs volledige opsplitsing van de piek vastgesteld. Dit laat Rüssel et al. toe te postuleren dat de reductie van Fe(III) bij hogere ijzerconcentratie en/of lagere temperatuur en/of hogere polarisatiesnelheid in twee stappen verloopt [200]. Door Freude [186] werd aangetoond dat het voorkomen van een tetraëdrische en octaëdrische coördinatie van Fe(III) niet aan de basis kan liggen van het waargenomen gedrag. Vermits in de globale reactie (5.1) slechts één elektron wordt uitgewisseld kunnen dit ook geen twee stappen in de klassieke zin zijn, doch moet Fe(III) voorkomen als een entiteit die meer dan één Fe(III)-species bevat. Deze hypothese houdt in dat de componenten die Fe(III) bevatten, voorkomen als twee species met verschillende standaardpotentiaal. In een eerste hypothese werd Fe_3O_4 als intermediair species vooropgesteld na vergelijken van standaardpotentialen berekend met behulp van data bekomen in de glassmelt en de theoretische standaardpotentialen van de pure vaste fase Fe-O-systemen [200]. Combinatie van een EPR-studie en vierkantsgolfvoltammetrie [86, 182] leidde meer recentelijk tot de hypothese dat bij hogere

ijzerconcentraties clusters die meer dan twee Fe(III)-species bevatten zouden gevormd worden. Clusters die enkel Fe(III) bevatten zouden een andere standaardpotentiaal bezitten dan clusters die, na partiële reductie, zowel Fe(III) als Fe(II) bevatten.

Bij nauwkeurige analyse van het vierkantsgolfvoltammogram voor het basisemail in figuur 5.6 worden naast de anodische en kathodische limiet nog reductiereacties met $E_p = -0,45$ en circa -1 V vs. RE waargenomen. Voor laatstgenoemde werd niet naar een verklaring gezocht, daar een gedetailleerde studie van de reacties die de rand van het bruikbare potentiaalvenster bepalen niet het doel van dit werk vormde. Eerstgenoemde reactie is ook aanwezig in het cyclisch voltammogram voor het basisemail in figuur 5.1. De betrokken curve laat door de positie van de oxidatie- en reductiepiek vermoeden dat het om de reductie van Fe(III) tot Fe(II) gaat. De kwantitatieve analyse na de batchsmelt van het basisemail, gegeven in tabel 4.1, bevestigt dit vermoeden. In het basisemail wordt 0,12 massa% Fe_2O_3 aangetroffen. Verschillende stappen in het batchsmeltproces, zoals corrosie van het keramisch materiaal van de ovenwand, kunnen verantwoordelijk zijn voor deze verontreiniging.

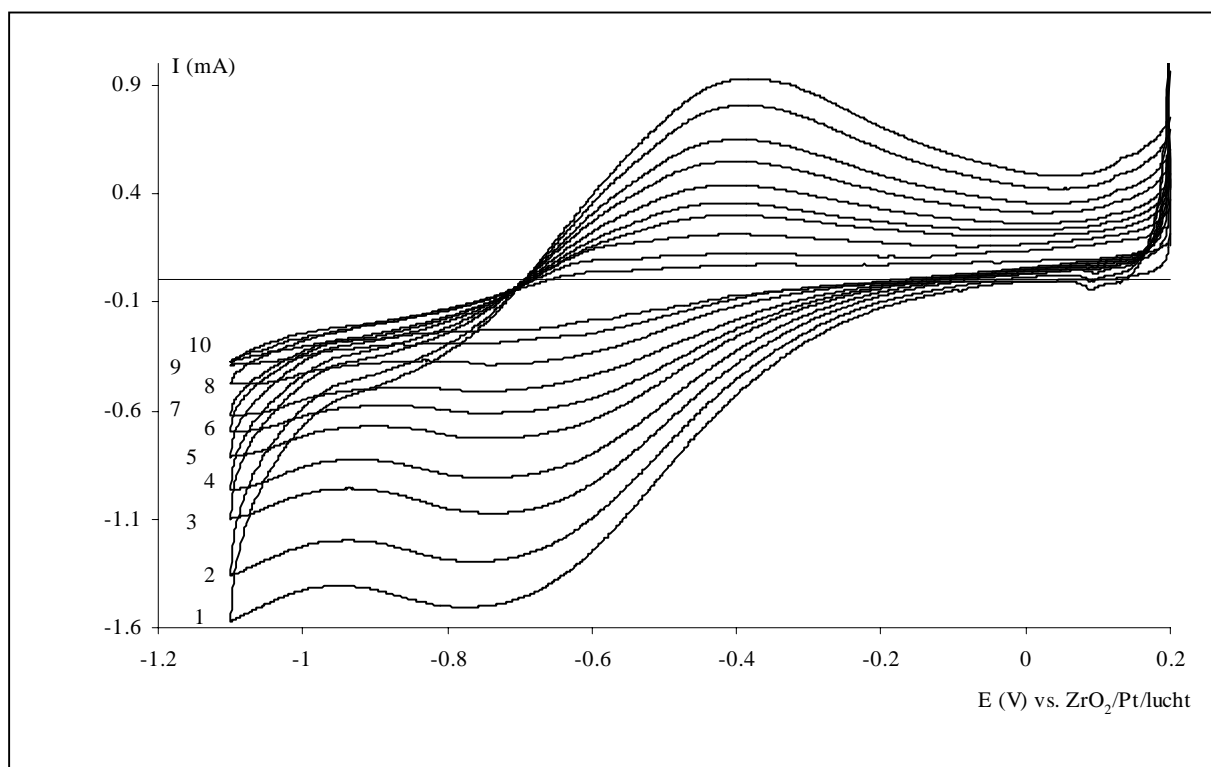
Tot slot dient opgemerkt te worden dat bij polarisaties die negatiever gaan dan de aanzet van de tweede reductiepiek, het moeilijker wordt om de experimentele resultaten binnen aanvaardbare grenzen te reproduceren. Deze vaststelling is niet onverwacht in het licht van de gepostuleerde reactie waarbij het elektrodeoppervlak gemodificeerd wordt. Na een dergelijke meting wordt waargenomen dat de openklempotentiaal van de werkelektrode slechts zeer traag (tot 12 à 13 uur durend) naar de waarde van vóór het experiment terugkeert, wat een indirecte aanwijzing is voor de modificatie van het elektrodeoppervlak. Voor een kwantitatieve analyse moeten anderzijds alle experimentele parameters, dus ook het elektrodeoppervlak, nauwkeurig gedefinieerd zijn. Bij de tweede reductiestap van Fe(III) is dit niet langer gewaarborgd. Daar de kwantitatieve bepaling van het polyvalente ijzer in email een primair doel van dit werk is, wordt de aandacht in wat volgt vooral toegespitst op de eerste reductiegolf.

5.2.2 Studie van de reversibiliteit

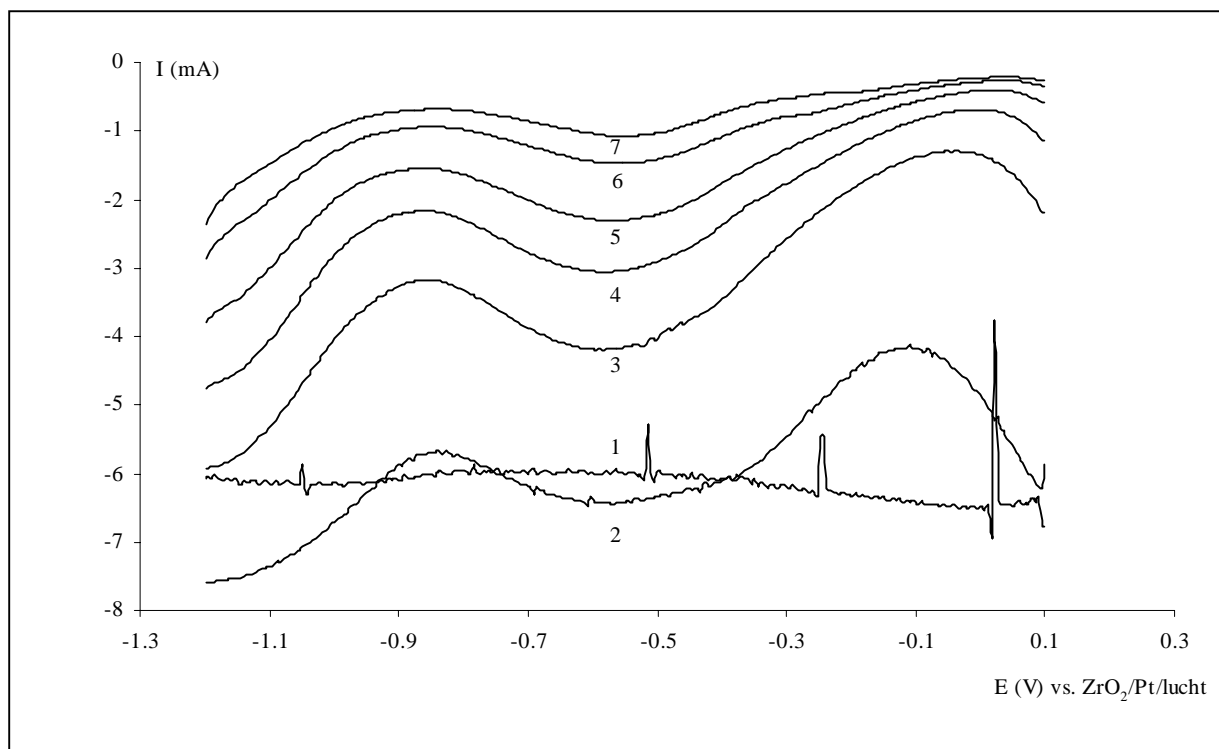
Indien de bestudeerde elektrodereacties reversibel verlopen heeft dit zoals vermeld wordt in hoofdstukdelen 2.1 en 2.2 een aantal voordelen bij de elektroanalytische concentratiebepaling. In dit hoofdstukdeel worden de experimentele data getoetst aan de verschillende criteria voor

cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie en wordt bepaald onder welke experimentele condities, dit zijn vooral de temperatuur en de polarisatiesnelheid of frequentie, aan deze criteria voldaan wordt. Op basis hiervan zal dan in volgend hoofdstukdeel een bepalingmethode voor het ijzersysteem ontwikkeld worden.

Een eerste criterium vermeld door Brett [120] is de evenredigheid tussen de piekstroom en de vierkantswortel uit de polarisatiesnelheid of de frequentie respectievelijk voor cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie. Dit is een noodzakelijke, doch op zich geen voldoende voorwaarde om te besluiten dat transport snelheidsbepalend is. In figuur 5.8 zijn cyclische voltammogrammen weergegeven die werden opgenomen in een smelt met 5 massa% Fe_2O_3 bij 1273 K en bij een tiental polarisatiesnelheden. Enkel bij de laagste twee polarisatiesnelheden, 10 en 25 mV s^{-1} , zijn de voltammogrammen minder stabiel, wat niet werd waargenomen bij hogere temperaturen. De vierkantsgolfvoltammogrammen bekomen in een smelt met 2,5 massa% Fe_2O_3 bij 1473 K over een groot frequentiebereik zijn voorgesteld in figuur 5.9. Het is direct duidelijk dat een frequentie van 1000 Hz te hoog is en geen relevante informatie meer verstrekt. Bij verdere analyse zal deze frequentie meestal buiten



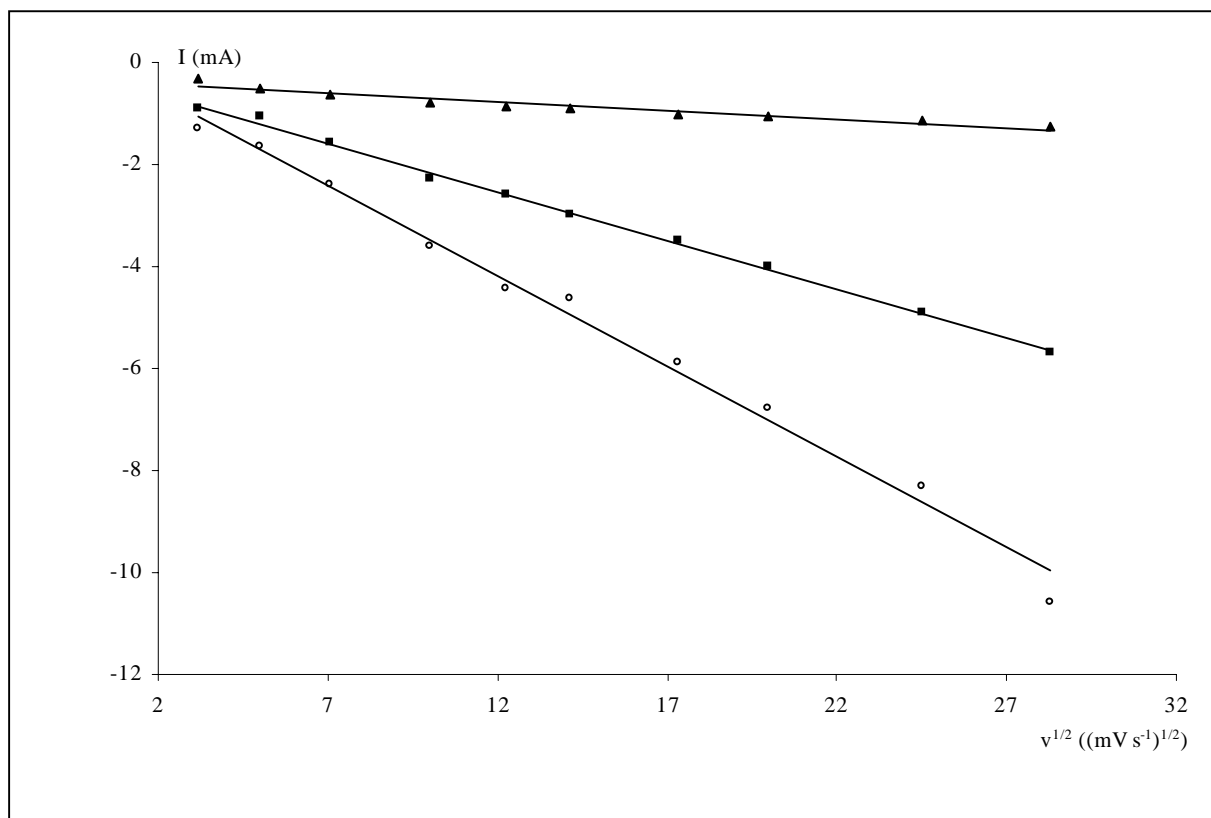
Figuur 5.8 Cyclische voltammogrammen bij 1273 K, 5 massa% Fe_2O_3 , $E_s = 0,2$ V, $E_\lambda = -1,1$ V en verschillende polarisatiesnelheden, in mV s^{-1} : (1) 800, (2) 600, (3) 400, (4) 300, (5) 200, (6) 150, (7) 100, (8) 50, (9) 25, (10) 10.



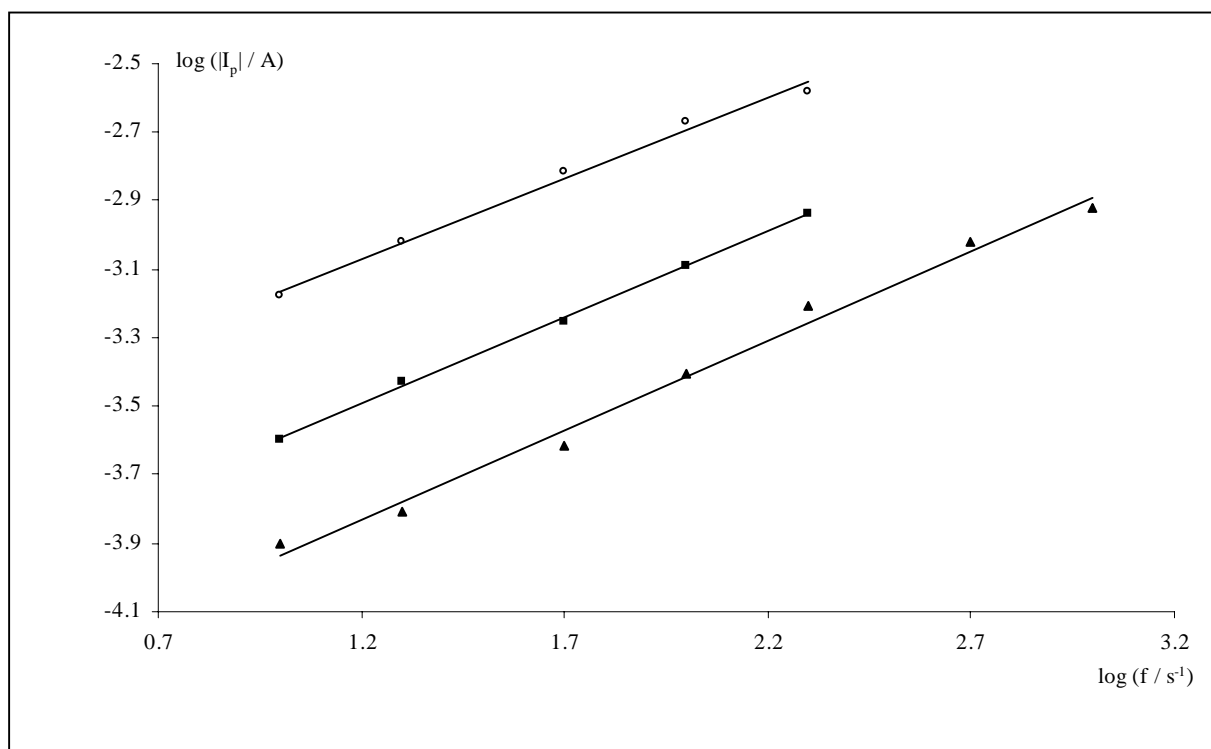
Figuur 5.9 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K, 2,5 massa% Fe_2O_3 , $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,2$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V, en verschillende frequenties, in Hz : (1) 1000, (2) 500, (3) 200, (4) 100, (5) 50, (6) 20, (7) 10.

beschouwing gelaten worden. Alvorens de piekstromen af te lezen worden deze nog gecorrigeerd voor de bijdrage van het basisemail met behulp van curven bekomen onder identieke experimentele voorwaarden in dit email. In figuur 5.10 zijn de op deze manier gemeten piekstromen voor de eerste reductiepiek in de cyclische voltammogrammen van een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 uitgezet in functie van de vierkantswortel uit de polarisatiesnelheid bij 1473, 1373 en 1173 K. Een lineair verband wordt bekomen voor de drie temperaturen. Het kwadraat van de correlatiecoëfficiënt R^2 voor de lineaire regressie-analyse bedraagt voor 1473, 1373 en 1173 K respectievelijk 0,991, 0,998 en 0,990. De correctie voor de bijdrage van het basisemail liet toe ook voor de twee laagste polarisatiesnelheden een nauwkeurige analyse uit te voeren.

Indien de logaritme van de piekstroom uitgezet wordt ten opzichte van de logaritme van de polarisatiesnelheid of frequentie, naargelang cyclische of vierkantsgolfvoltammetrie voorliggen, wordt nu een lineair verband verwacht met een helling van 0,5. In figuur 5.11 zijn vierkantsgolfvoltammetrische data voor een smelt met 2,5 massa% Fe_2O_3 bij 1473, 1323 en 1173 K afgebeeld. Voor de twee hoogste temperaturen kan uit de data bij 1000 en 500 Hz ook



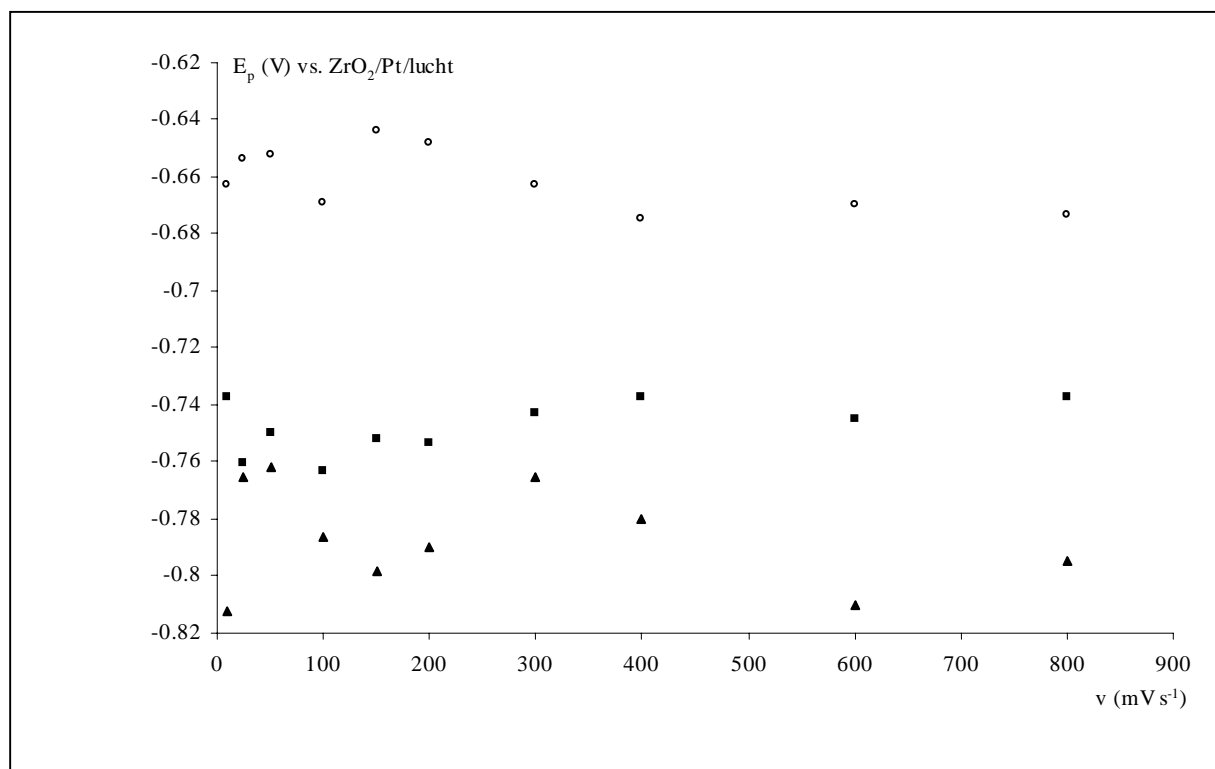
Figuur 5.10 Verband tussen de cyclisch voltammetrische piekstroom en de vierkantswortel uit de polarisatiesnelheid in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 en bij (\circ) 1473 K, (\blacksquare) 1373 K en (\blacktriangle) 1173 K.



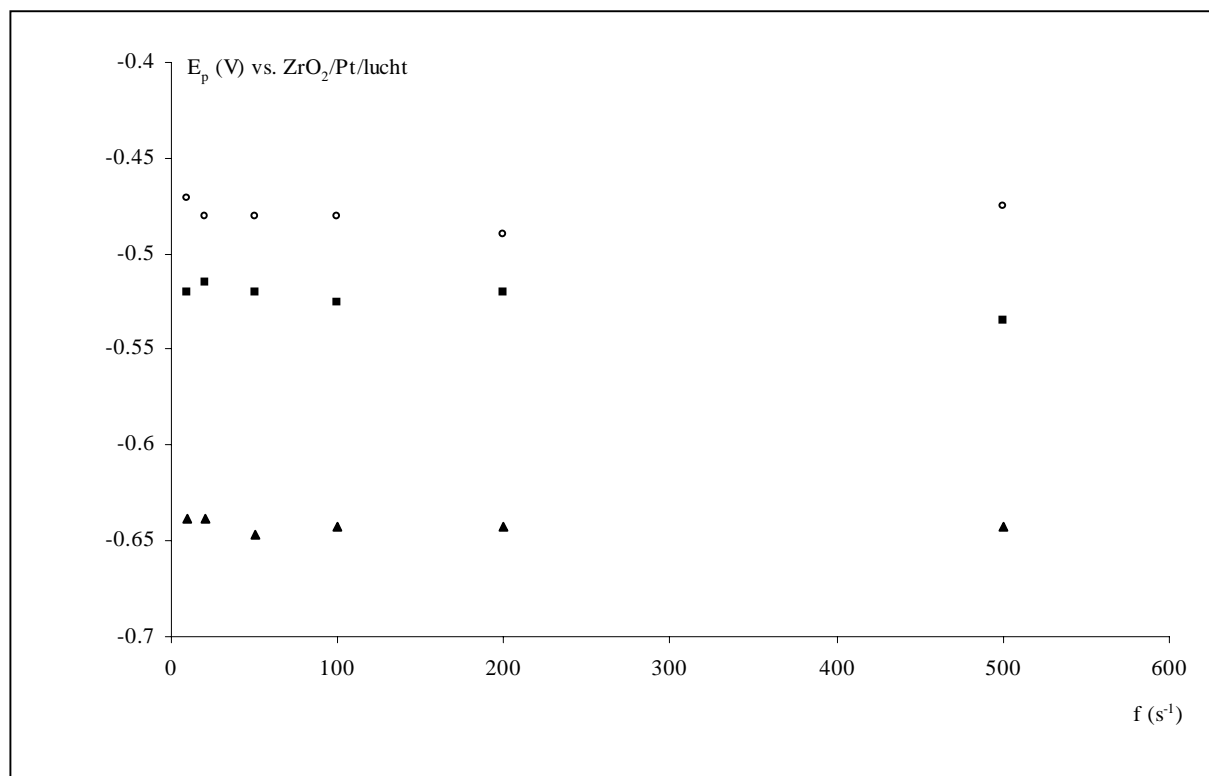
Figuur 5.11 Logaritme van de vierkantsgolfpiekstroom versus de logaritme van de frequentie in een smelt met 2,5 massa% Fe_2O_3 bij (\circ) 1473 K, (\blacksquare) 1323 K en (\blacktriangle) 1173 K.

na correctie voor de bijdrage van het basisemail geen relevante informatie afgeleid worden. Via lineaire regressie worden hellingen van 0,48, 0,502 en 0,52 voor de hoogste naar de laagste temperatuur met respectievelijk 0,991, 0,998 en 0,991 als R^2 bekomen. Een goede overeenstemming met de theoretische helling wordt bereikt. Analoge resultaten worden bij 5 massa% Fe_2O_3 in de smelt en tot een temperatuur van 1073 K als benedengrens voor beide technieken bekomen zodat kan geconcludeerd worden dat reactie (5.1) diffusiegelimiteerd verloopt voor de onderzochte concentraties bij polarisatiesnelheden van 10 tot 800 mV s^{-1} en vierkantsgolffrequenties van 10 tot 200 Hz in een temperatuurinterval van 1073 tot 1473 K.

Een tweede criterium voor reversibiliteit is dat de piekpotentiaal onafhankelijk moet zijn van de polarisatiesnelheid of de vierkantsgolffrequentie. Data voor 2,5 en 5 massa% Fe_2O_3 in de smelt bij 1473, 1323 en 1173 K worden getoond in figuur 5.12 en 5.13 respectievelijk voor cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie. In deze figuren valt direct de veel grotere spreiding in de data bekomen via cyclische voltammetrie op. Door de veel hogere resolutie van vierkantsgolfvoltammetrie kan de piekpotentiaal veel nauwkeuriger bepaald worden. Waar voor vierkantsgolfvoltammogrammen een spreiding van hooguit $\pm 0,01$ V waargenomen wordt, moet voor de overeenkomstige cyclische voltammogrammen op minstens $\pm 0,03$ V



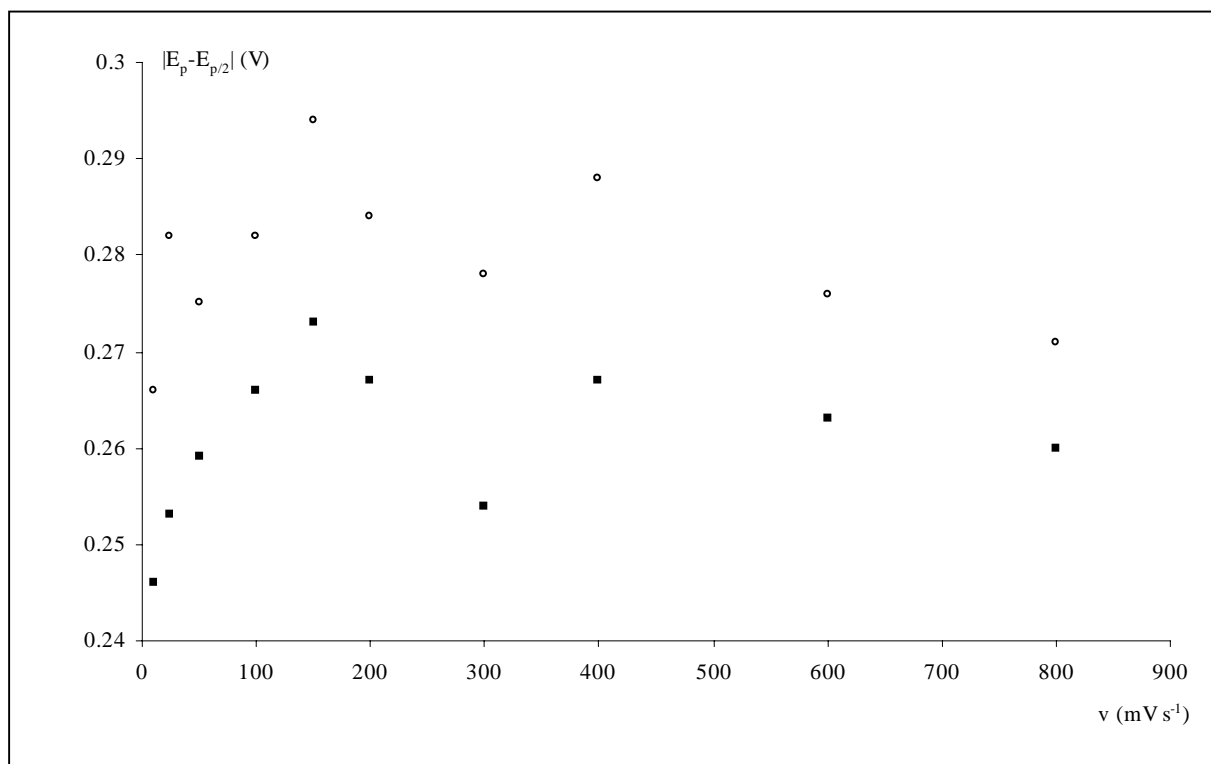
Figuur 5.12 Cyclisch voltammetrische piekpotentiaal versus de polarisatiesnelheid in een smelt met 2,5 massa% Fe_2O_3 bij (○) 1473 K, (■) 1323 K en (▲) 1173 K.



Figuur 5.13 Vierkantsgolfpiekpotentiaal versus de frequentie in een smelt met 5 massa% Fe_2O_3 bij (○) 1473 K, (■) 1323 K en (▲) 1173 K.

gerekend worden. Dit effect wordt nog versterkt bij dalende temperatuur. Voor geen enkele onderzochte concentratie kunnen significante wijzigingen in de piekpotentiaal vastgesteld worden in functie van de polarisatiesnelheid of frequentie. Volgens dit criterium kan dus gesteld worden dat reactie (5.1) reversibel verloopt bij alle onderzochte polarisatiesnelheden en frequenties in het beschouwde concentratie- en temperatuurinterval.

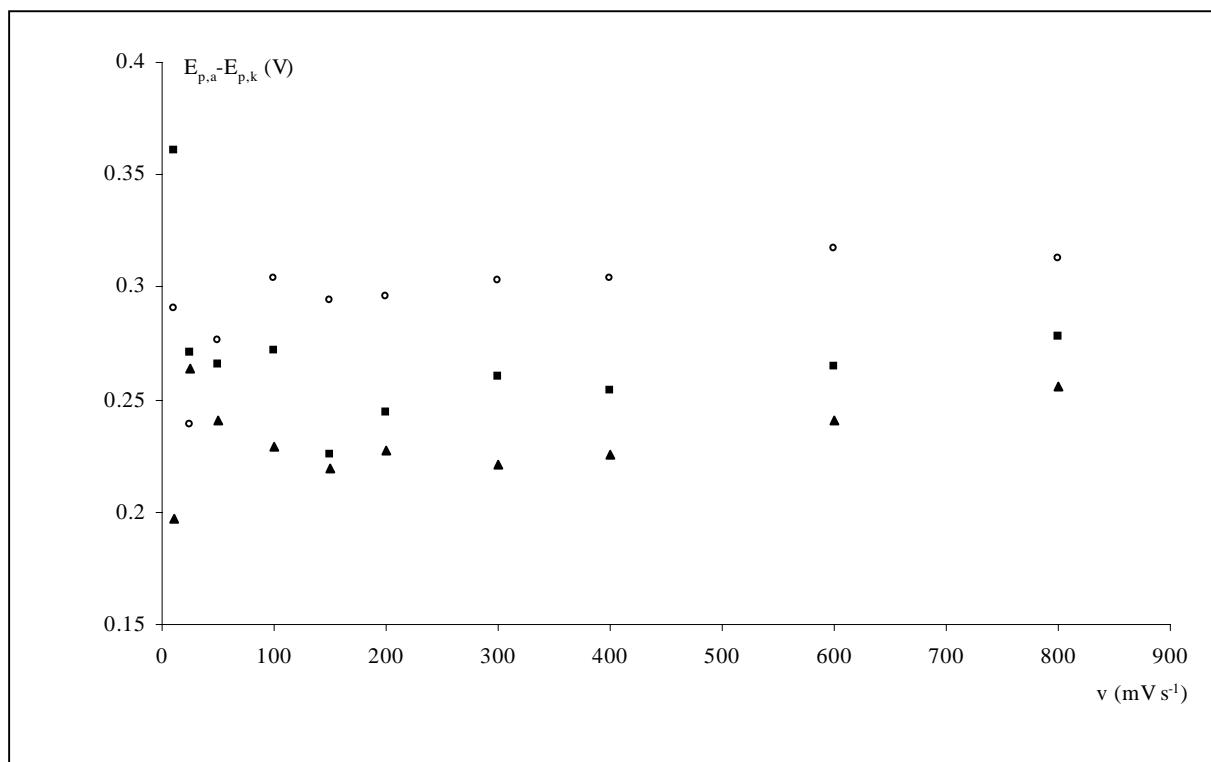
Voor het toetsen van het volgende criterium dient het potentiaalverschil tussen de piekpotentiaal (E_p) en de potentiaal op halve piekhoogte ($E_{p/2}$) in de cyclische voltammogrammen bestudeerd te worden. Volgens vergelijking (2.3) neemt dit in het reversibele geval een constante waarde aan die afhankelijk is van de temperatuur en het aantal uitgewisselde elektronen. In figuur 5.14 is dit potentiaalverschil $|E_p - E_{p/2}|$ uitgezet voor de onderzochte polarisatiesnelheden in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 bij 1473 en 1373 K. Hieruit wordt een gemiddelde waarde voor het potentiaalverschil berekend van 0,28 V bij 1473 K en 0,26 V bij 1373 K. Dit is in goede overeenstemming met het theoretisch verwachte potentiaalverschil 0,279 en 0,260 V/n respectievelijk voor 1473 en 1373 K volgens vergelijking (2.3) als de één-elektrontransfer van reactie (5.1) aangenomen wordt. Voor andere temperaturen en concentraties werd een analoog resultaat bekomen. Ook aan dit



Figuur 5.14 Verschil tussen cyclisch voltammetrische piekpotentiaal en de potentiaal op halve piekhoogte versus de polarisatiesnelheid in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 bij (○) 1473 K en (■) 1373 K.

criterium voor de reversibiliteit blijkt reactie (5.1) te voldoen in het onderzochte concentratie- en temperatuurinterval voor polarisatiesnelheden van 10 tot 800 mV s^{-1} . Dit criterium geeft indirect ook een aanwijzing betreffende het aantal uitgewisselde elektronen in de bestudeerde reductiereactie. Dit vormt een bijkomend argument voor de hypothese dat elektrode reactie (5.1) plaatsgrijpt tijdens de eerste reductiepiek.

Een vierde criterium voor de reversibiliteit van een elektrode reactie betreft het verschil tussen de kathodische en anodische piekpotentiaal. In figuur 5.15 is dit verschil voor een smelt met 5 massa% Fe_2O_3 bij 1473, 1323 en 1173 K uitgezet tegenover de polarisatiesnelheid. De relatief grote spreiding op de piekpotentiaal in cyclische voltammogrammen bij de hoge meettemperaturen kwam reeds ter sprake bij het toetsen van het tweede criterium. Het is dan ook niet verwonderlijk dat er een vrij grote spreiding is in de individuele $(E_{p,a} - E_{p,k})$ -waarden uitgezet in figuur 5.15. Bijgevolg is het weinig zinvol om deze individuele waarden te toetsen aan het criterium, zodat dit enkel gedaan werd voor het gemiddelde bij elke onderzochte temperatuur. Dit bedraagt 0,29, 0,27 en 0,23 V respectievelijk voor 1473, 1323 en 1173 K. Deze waarden vertonen een duidelijke overeenkomst met de theoretische van respectievelijk 0,292, 0,263 en 0,233 V/n. Ook aan het vierde criterium is derhalve voldaan



Figuur 5.15 Verschil tussen anodische en kathodische piekpotentiaal versus de polarisatiesnelheid in een smelt met 5 massa% Fe_2O_3 bij (○) 1473 K, (■) 1323 K en (▲) 1173 K.

voor de eerste reductiereactie van het polyvalente ijzer in glassmelten onder de beschouwde experimentele omstandigheden. Ook dit criterium ondersteunt indirect het optreden van de één-elektrontransfer van reactie (5.1).

Voor het laatste criterium dient de verhouding van kathodische en anodische piekstroom bekeken te worden. De verhoudingen voor zes polarisatiesnelheden in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 en temperaturen van 1473, 1373 en 1173 K zijn samengebracht in tabel 5.1. De afwijking tussen anodische en kathodische stroom bedraagt nooit meer dan 10 % en is in de meeste gevallen lager dan 5 %. Dit is een zeer aanvaardbaar resultaat in het licht van de geringe resolutie van cyclische voltammetrie in het beschouwde temperatuurinterval. Zowel voor de hoogste polarisatiesnelheid als voor de laagste temperatuur verloopt de elektrode-reactie volgens dit criterium reversibel.

De voorgaande studie laat toe te stellen dat de eerste voltammetrische reductiegolf van Fe(III) voldoet aan de vijf vooropgestelde criteria voor reversibele elektrontransfer in een temperatuurinterval van 1073 tot 1473 K voor polarisatiesnelheden van 10 tot 800 mV s^{-1} en

Tabel 5.1 Cyclisch voltammetrische piekstroomverhouding in een smelt met 10 massa% Fe₂O₃.

T K	v mV s ⁻¹	I _{p,a} mA	I _{p,k} mA	$\left \frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} \right $
1473	10	1,271	-1,281	0,992
	50	3,216	-3,103	1,036
	100	3,682	-3,618	1,017
	200	5,064	-4,642	1,091
	400	6,880	-6,767	1,016
	800	11,46	-10,57	1,084
1373	10	0,915	-0,910	1,005
	50	2,652	-2,568	1,032
	100	3,704	-3,466	1,068
	200	4,118	-3,929	1,048
	400	4,530	-4,526	0,999
	800	5,876	-5,677	1,035
1173	10	0,319	-0,321	0,992
	50	0,615	-0,614	1,001
	100	0,804	-0,795	1,011
	200	0,905	-0,921	0,982
	400	1,082	-1,064	1,016
	800	1,274	-1,240	1,027

vierkantsgolffrequenties van 10 tot 200 Hz bij concentraties van 2,5 tot 10 massa% Fe₂O₃ in de smelt. Dit is een gunstig resultaat voor de verdere ontwikkeling van een kwantitatieve bepalingmethode voor het polyvalente ijzer in de smelt en laat een aantal vereenvoudigingen van de theoretische uitdrukkingen toe.

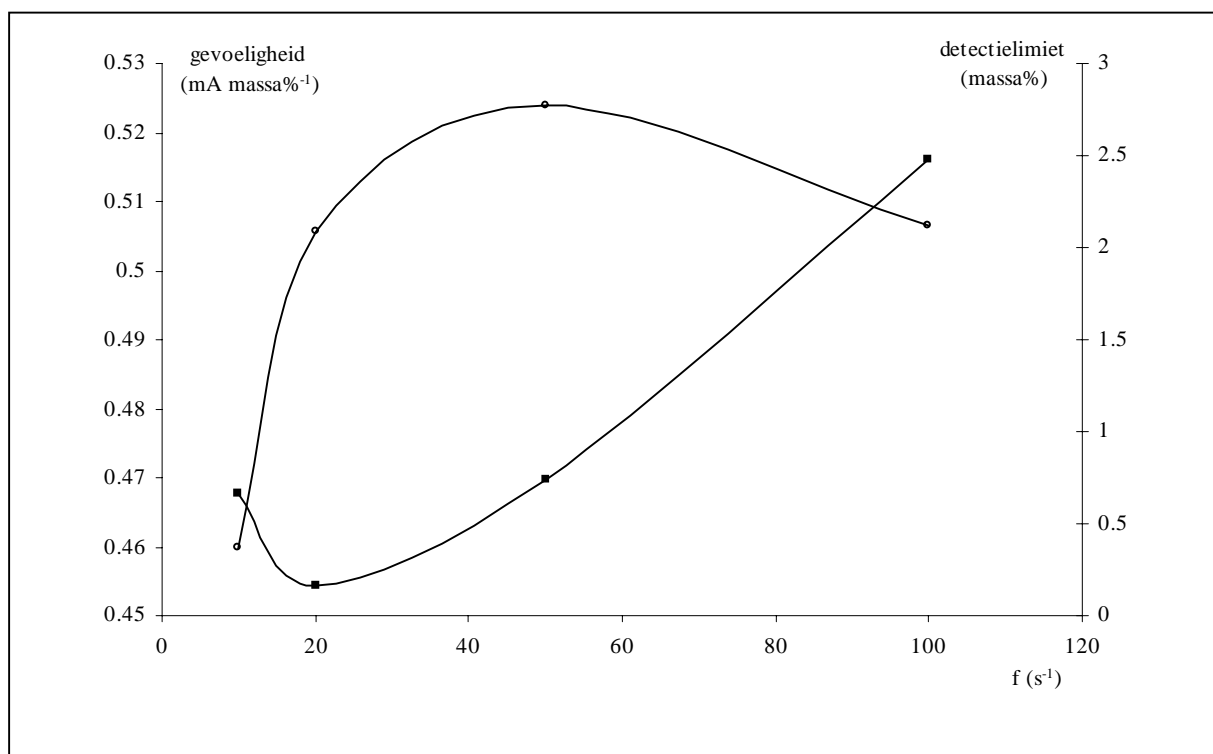
5.2.3 Kwantitatieve bepaling

De reversibiliteit van reactie (5.1) houdt in dat bij alle potentialen, aangelegd aan de platinawerkelektrode, de totale reactiesnelheid massatransportgecontroleerd verloopt gezien de elektrontransfersnelheid hoger is, ook bij kleine overpotentialen. Bij het ontwikkelen van voltammetrische of amperometrische analysemethoden zijn massatransportgecontroleerde elektrodeprocessen zeer geschikt. Vergelijkingen (2.1) en (2.12) tonen aan dat in dit geval zowel voor cyclische als vierkantsgolfvoltammetrie de piekstroom evenredig is met de concentratie van het elektroactief bestanddeel in de smelt. Op beide analysetechnieken zou een kwantitatieve bepalingmethode kunnen gebaseerd worden.

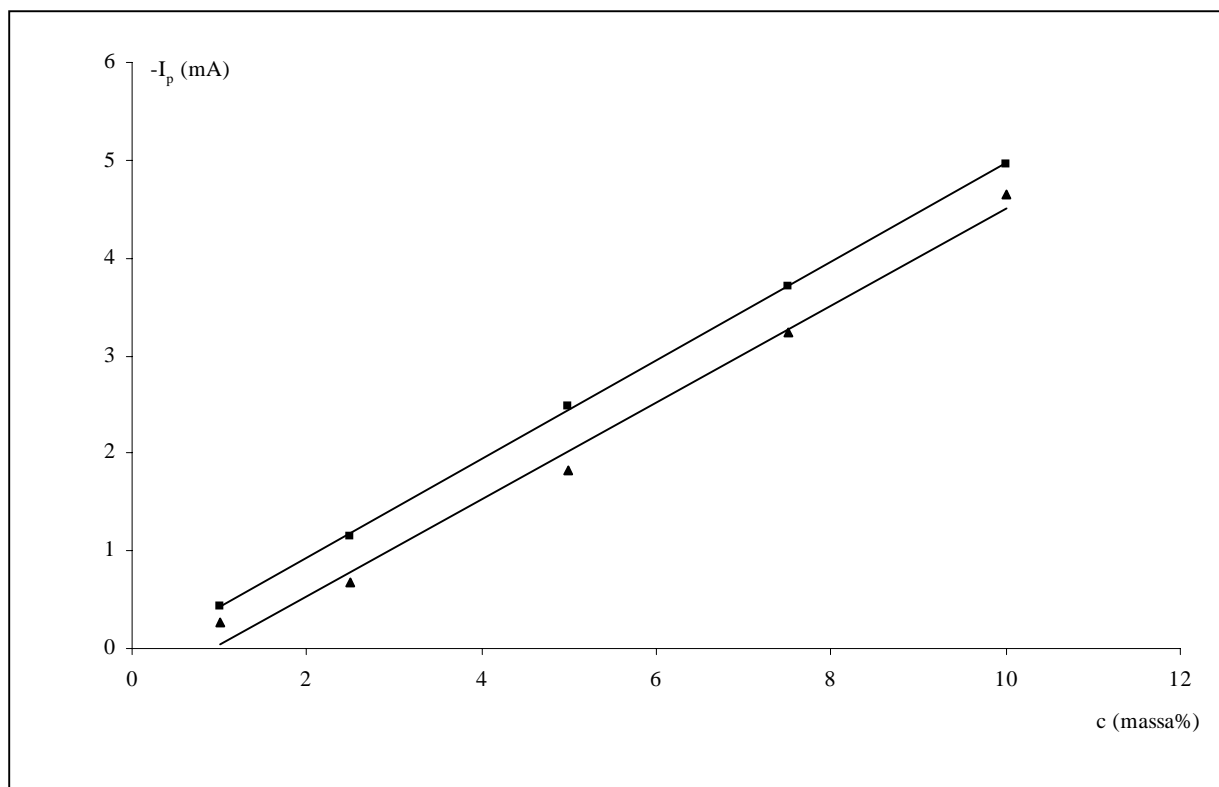
In een eerste stap met het oog op kwantitatieve analyse dient een optimale vierkantsgolffrequentie en polarisatiesnelheid gezocht te worden. Om dit te bestuderen wordt voor de

verschillende frequenties en polarisatiesnelheden de gevoeligheid, dit is het netto-stroomsignaal bekomen voor 1 massa% van het polyvalent element in de smelt, en detectielimiet onderzocht. In figuur 5.16 zijn de resultaten van een dergelijke analyse voor vierkantsgolf-voltammetrie bij 1473 K uitgezet. Het beste compromis betreffende een zo laag mogelijke detectielimiet en een zo hoog mogelijke gevoeligheid wordt in dit geval duidelijk geleverd door een frequentie van 20 Hz. Ook bij lagere temperaturen levert 20 Hz het beste resultaat op zodat deze frequentie verder zal aangewend worden bij het opstellen van een calibratiecurve. Voor cyclische voltammetrie vertoonde een polarisatiesnelheid van 200 mV s^{-1} de optimale gevoeligheid en detectielimiet in het beschouwde temperatuurinterval.

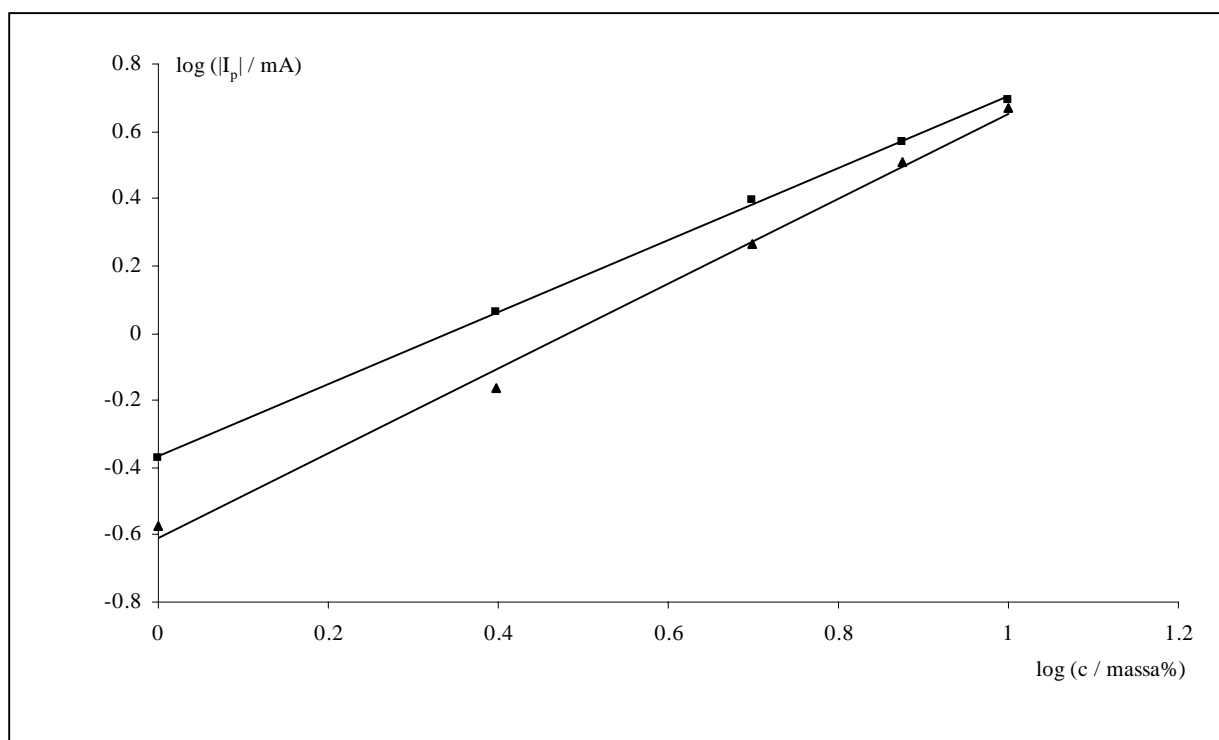
Bij het opstellen van de calibratiecurven werden ook smelten met 1 en 7,5 massa% Fe_2O_3 geanalyseerd. Het verband tussen de piekstroom en de concentratie van Fe_2O_3 in de smelt bij 1473 K bekomen via cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie is voorgesteld in figuur 5.17. Beide technieken resulteren in een lineair verband over het ganse onderzochte concentratie-interval, zoals voorspeld door betrekkingen (2.1) en (2.12). Deze laatste vergelijkingen geven ook een theoretische helling van 1 aan indien de logaritme van de piekstroom uitgezet wordt ten opzichte van de logaritme van de concentratie. Voor de data van figuur 5.17 is dit



Figuur 5.16 Verband tussen de gevoeligheid (\circ) en detectielimiet (\blacksquare) voor het polyvalente ijzer en de vierkantsgolffrequentie bij 1473 K.



Figuur 5.17 Verband tussen de piekstroom en de concentratie aan Fe_2O_3 bij 1473 K bekomen via (■) vierkantsgolfvoltageammetrie, $f = 20 \text{ Hz}$ en (▲) cyclische voltammetrie, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.



Figuur 5.18 Verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de concentratie aan Fe_2O_3 bij 1473 K bekomen via (■) vierkantsgolfvoltageammetrie, $f = 20 \text{ Hz}$ en (▲) cyclische voltammetrie, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

weergegeven in figuur 5.18. De helling van 1,05 voor vierkantsgolfvoltammetrie stemt zeer goed overeen met de theoretische waarde. Voor cyclische voltammetrie bedraagt de helling 1,26. De kleinere resolutie en dus minder nauwkeurige bepaling van de piekstroom kan een dergelijke afwijking verklaren. Uit de lineaire regressieanalyse van de data in figuur 5.17 volgt een gevoeligheid van $0,51 \pm 0,01 \text{ mA massa\%}^{-1}$ voor vierkantsgolfvoltammetrie. Voor cyclische voltammetrie wordt een vergelijkbare gevoeligheid van $0,49 \pm 0,01 \text{ mA massa\%}^{-1}$ berekend. De detectielimiet voor vierkantsgolfvoltammetrie, namelijk $0,11 \pm 0,01 \text{ massa\%}$, ligt echter vijf keer lager dan deze voor cyclische voltammetrie. Bij lagere temperaturen vermindert de gevoeligheid en stijgt de detectielimiet. Bij 1073 K, de laagste temperatuur bestudeerd in dit werk, bedraagt voor vierkantsgolfvoltammetrie de gevoeligheid nog $0,11 \pm 0,01 \text{ mA massa\%}^{-1}$ en de detectielimiet is gestegen tot $0,29 \pm 0,01 \text{ massa\%}$. De kwantitatieve analyse van de cyclische voltammogrammen bij de laagste temperaturen gecombineerd met de laagste concentraties aan polyvalent ion blijkt niet eenvoudig door het toenemend belang van de achtergrondstroom in de voltammogrammen. De analyseresultaten vertonen dan ook een grotere spreiding in deze gevallen en worden minder betrouwbaar. De bekomen detectielimiet voor vierkantsgolfvoltammetrie ligt in dezelfde grootteorde als de waarden gerapporteerd voor eenvoudige glassoorten met drie of vier componenten [82, 172]. Dat de limiet toch systematisch een factor 3 hoger ligt in het bestudeerde concentratie-interval kan wellicht verklaard worden door de asymmetrie van de reductiepiek bij hogere concentraties, wat een beperkende factor is bij de nauwkeurige bepaling van de piekstroom. Uit het voorgaande is duidelijk dat vierkantsgolfvoltammetrie kan aangewend worden als kwantitatieve bepalingmethode, ook voor de hoge concentraties aan polyvalent ijzer bestudeerd in dit werk. Bovendien is vierkantsgolfvoltammetrie te verkiezen boven cyclische voltammetrie. De laatste techniek beschikt immers over een veel hogere detectielimiet en de voltammogrammen worden bij lage concentratie en temperaturen moeilijk te analyseren, wat een minder betrouwbaar resultaat oplevert.

Een andere parameter die dankzij de reversibiliteit van de elektrode reactie relatief eenvoudig toegankelijk wordt, is het aantal uitgewisselde elektronen bij de elektrode reactie. Bij relatief lage vierkantsgolfamplitudes is in dit geval vergelijking (2.13) geldig voor de piekbreedte op halve hoogte. Deze laatste waarde kan eenvoudig en nauwkeurig uit de voltammogrammen bepaald worden. Vooral de data bekomen in een smelt met 2,5 massa% Fe_2O_3 zijn geschikt omwille van de toenemende asymmetrie van de bestudeerde piek bij stijgende concentratie

van het polyvalente ijzer, zoals besproken in hoofdstukdeel 5.2.1. De resultaten bekomen bij drie temperaturen voor de onderzochte concentraties zijn samengebracht in tabel 5.2. Bij 1473 en 1323 K wordt in de smelt met 2,5 massa% Fe_2O_3 een zo goed als symmetrische piek waargenomen (zie figuur 5.7) en analyse van de piekbreedte op halve hoogte levert een waarde voor het aantal uitgewisselde elektronen die zeer dicht de vooropgestelde, voorlopig aangenomen, waarde, namelijk één volgens reactie (5.1), benadert. Bij 1173 K wordt reeds een asymmetrie bij deze concentratie waargenomen. De berekende waarde voor n ligt nu lager. Het effect van de temperatuur op de piekbreedte wordt gedeeltelijk te niet gedaan door de toenemende asymmetrie bij dalende temperatuur. Bij de concentraties van 5 en 10 massa% is dit effect nog sterker en wordt het ook vastgesteld bij de hogere temperaturen zoals blijkt uit tabel 5.2. Om in deze gevallen toch nauwkeurig de piekbreedte op halve hoogte en dus het aantal uitgewisselde elektronen in de elektrode reactie te bepalen, werd getracht de experimentele voltammogrammen via het gebruikte softwarepakket theoretisch te modelleren. Het bleek echter niet mogelijk om met de beschikbare experimentele gegevens een sluitend model voor het reactiemechanisme te ontwikkelen. De gegevens voor 2,5 massa% Fe_2O_3 in de smelt ondersteunen wel de hypothese van een één-elektrontransfer tijdens de bestudeerde reductie-reactie, mede omdat een plausibele verklaring gevonden werd voor de apparente afname van het aantal getransfereerde elektronen bij stijgende concentratie van Fe_2O_3 in de smelt (tabel 5.2).

Tabel 5.2 Vierkantsgolfpiekbreedte op halve hoogte en daaruit bepaald aantal uitgewisselde elektronen volgens vergelijking (2.13).

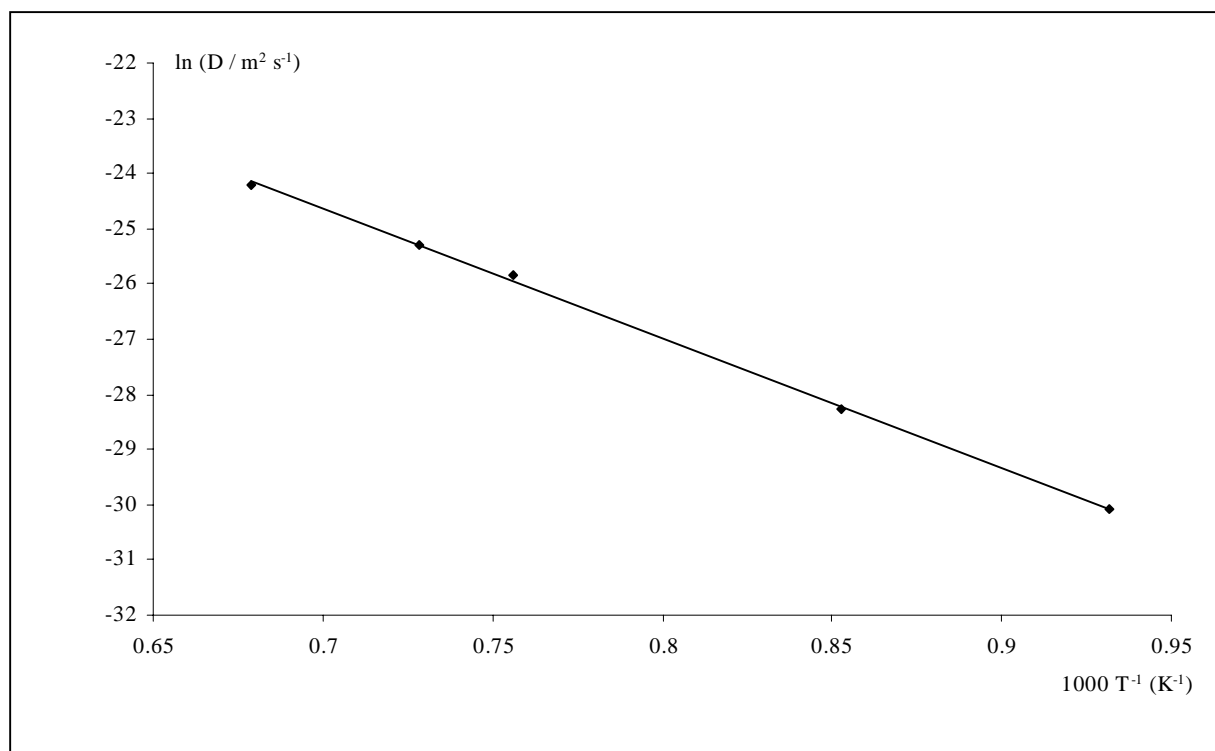
c massa %	T K	W V	n
2,5	1473	0,45	0,99
	1323	0,39	1,02
	1173	0,38	0,95
5	1473	0,49	0,91
	1323	0,47	0,86
	1173	0,46	0,78
10	1473	0,52	0,86
	1323	0,55	0,73
	1173	0,52	0,68

Een andere grootheid toegankelijk via de voltammogrammen is de diffusiecoëfficiënt van het elektroactieve species. Gezien de betere resolutie en reproduceerbaarheid worden hiervoor best de data bekomen met vierkantsgolfvoltammetrie aangewend. Volgens vergelijking (2.12) voor de piekstroom in de verschilstroomcurve bij vierkantsgolfvoltammetrie kan de

diffusiecoëfficiënt voor Fe(III) berekend worden uit de helling van de calibratiecurve. Alle andere parameters zijn immers gekend. Een andere mogelijkheid is de helling van de curve bij uitzetten van de piekstroom versus de vierkantswortel van de vierkantsgolffrequentie. In het bestudeerde glas wordt bij 1373 K een diffusiecoëfficiënt van $1,03 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ voor Fe(III) bekomen. In de literatuur [104] worden waarden van $1,12 \cdot 10^{-11}$ en $1,60 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ gerapporteerd voor respectievelijk een natriumsilicaat- en een natrium-calciumsilicaatglas bij dezelfde temperatuur. De relatief kleine verschillen kunnen mogelijk verklaard worden door de verschillende incorporatie van het polyvalente ijzer in het netwerk als gevolg van de gewijzigde samenstelling van de smelt [93-94, 96]. De temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt wordt in figuur 5.19 uitgezet als de natuurlijke logaritme van de diffusiecoëfficiënt versus de inverse van de absolute temperatuur. Het lineaire verband toont dat de temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt kan beschreven worden door gebruik te maken van een Arrhenius-type vergelijking (5.5).

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (5.5)$$

De variatie van de diffusiecoëfficiënt volgens vergelijking (5.5) laat toe een activeringsenergie E_D te berekenen voor het diffusieproces. Voor het diffusieproces van Fe(III) wordt in het onderzochte glas een E_D van 195 kJ mol^{-1} bepaald. Deze waarde leunt sterk aan bij de waarden gevonden in de literatuur [172]. Ook voor deze parameter vermeldt



Figuur 5.19 Temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt voor Fe(III).

men een variatie in functie van de glassamenstelling.

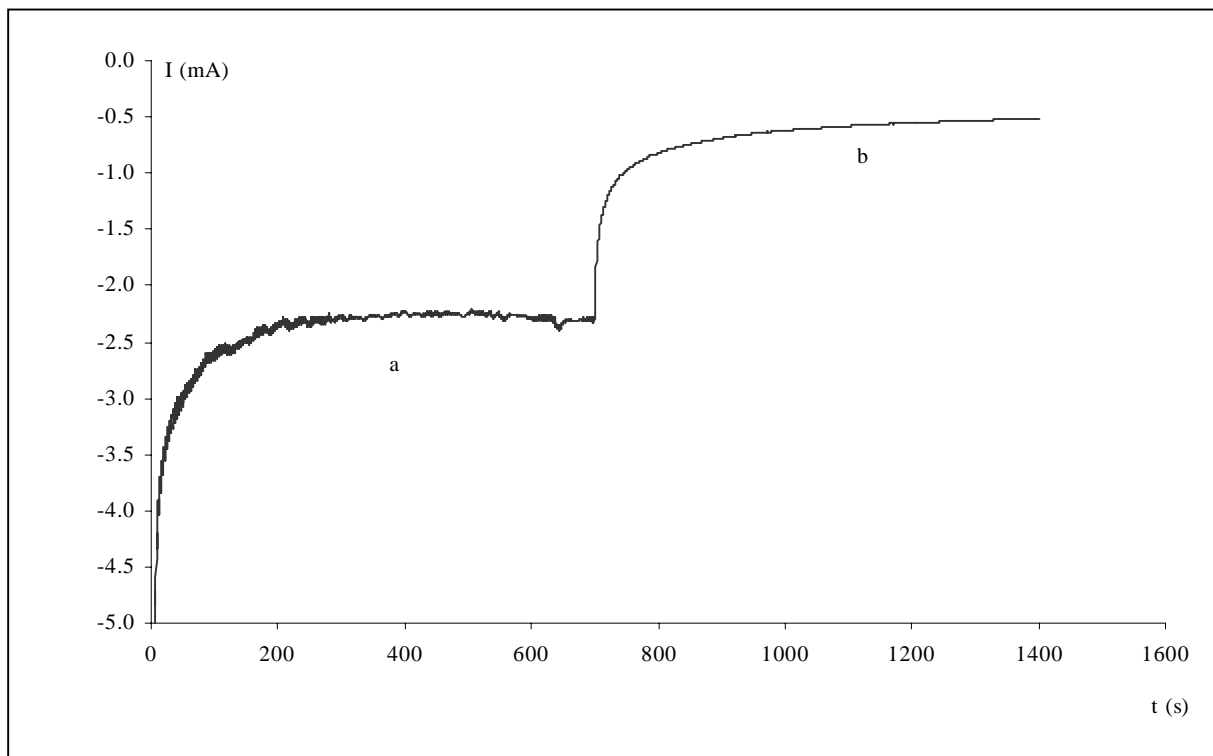
Principieel kan ook een diffusiecoëfficiënt voor Fe(II) bepaald worden door vierkantsgolf-voltammogrammen op te nemen van een beginpotentiaal in het limietstroomplateau van de Fe(III) naar Fe(II) reductiegolf tot de anodische limiet van het potentiaalvenster na een voldoende lange stabilisatieperiode bij de startpotentiaal. Fe(II) dat gevormd wordt tijdens de stabilisatieperiode wordt bij de opname geoxideerd tot Fe(III). Na de stabilisatieperiode wordt aangenomen dat de diffusielagen van de aanrijking van het reactieproduct Fe(II) en van de verarming van het reagerende bestanddeel Fe(III) zich voldoende ver in de oplossing hebben uitgebreid zodat een voldoende grote buffer van Fe(II) aanwezig is om te kunnen onderstellen dat tijdens de daarop volgende polarisatie naar de anodische limiet een smelt met enkel Fe(II) voorligt. Dit is uiteraard slechts geldig na een voldoende lange stabilisatieperiode. Experimenteel werden vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen van -0,9 tot 0,1 V vs. RE na een voldoende lange stabilisatie bij -0,9 V. Er werd geen reproduceerbare oxidatiepiek bekomen, zodat geen diffusiecoëfficiënt voor Fe(II) kon bepaald worden. Een mogelijke verklaring is dat bij -0,9 V vs. RE tijdens de stabilisatieperiode reeds een kleine hoeveelheid Fe(0) gevormd wordt dat zich afzet en/of legeert met het platina van de werkelektrode. Bij andere voltammetrische experimenten werd eveneens vastgesteld dat de vorming van Fe(0) tot weinig reproduceerbare resultaten leidt.

5.3 Steady-state voorwaarden

De behandeling in hoofdstukdeel 5.2 maakt gebruik van non-steady-state technieken. Dit betekent dat de elektrodesignalen tijdafhankelijk zijn. Een bepalingmethode gebaseerd op deze technieken zal inherent discontinu zijn. Al naargelang de polarisatiesnelheid of frequentie die respectievelijk in cyclische of vierkantsgolfvoltammetrie toegepast wordt, zal de dode tijd van de methode gevarieerd kunnen worden doch nooit geëlimineerd. Een configuratie die wel tijdonafhankelijke elektrodesignalen oplevert is een roterende schijfelektrode. De aanwending van een dergelijke configuratie werd tot op heden nog niet beschreven voor een gesmolten glasmilieu. De in dit onderzoek ontwikkelde roterende-schijfelektrodeconfiguratie voor gesmolten glasmilieu werd voor het eerst uitgetest aan de hand van het ijzersysteem en daarna aangewend als nieuwe techniek voor de kwantitatieve analyse van dit systeem zelf.

5.3.1 Uittesten van de configuratie

In een eerste fase diende nagegaan te worden of met de ontwikkelde elektrodeconfiguratie beschreven in hoofdstukdeel 3.5 ook effectief een steady-state bereikt kan worden. Om dit te onderzoeken werd in de eerste plaats een van de eenvoudigste voltammetrische technieken uitgekozen, namelijk chronoamperometrie met een enkelvoudige potentiaalstap. Volgens de vergelijking van Levich (2.15) resulteert dit bij een constante rotatiesnelheid in een tijdonafhankelijke stroom. In geval geen of nog geen steady-state bereikt wordt, zal de stroom continu dalen in functie van de tijd, overeenkomstig vergelijking (2.22). Deze experimenten werden uitgevoerd bij een potentiaal een weinig negatiever dan de piekpotentiaal van de Fe(III) naar Fe(II) reductie. Deze potentiaal wordt gedurende 1400 s aangelegd. Enkel gedurende de eerste 700 s wordt geroteerd, daarna wordt de rotator uitgezet. Een voorbeeld van een resulterende stroom versus tijd curve is voorgesteld in figuur 5.20. Wanneer de elektrode geroteerd wordt en dus convectie aanwezig is, figuur 5.20 a, wordt een tijdonafhankelijke steady-state stroom waargenomen na ongeveer 150 s. Aan de statische schijfelektrode, tijdens de laatste 700 s van het experiment, wordt een kleinere en continue dalende stroom gevonden (zie figuur 5.20 b). Beide resultaten zijn in overeenstemming met de verwachtingen op basis van vergelijkingen (2.15) en (2.22).

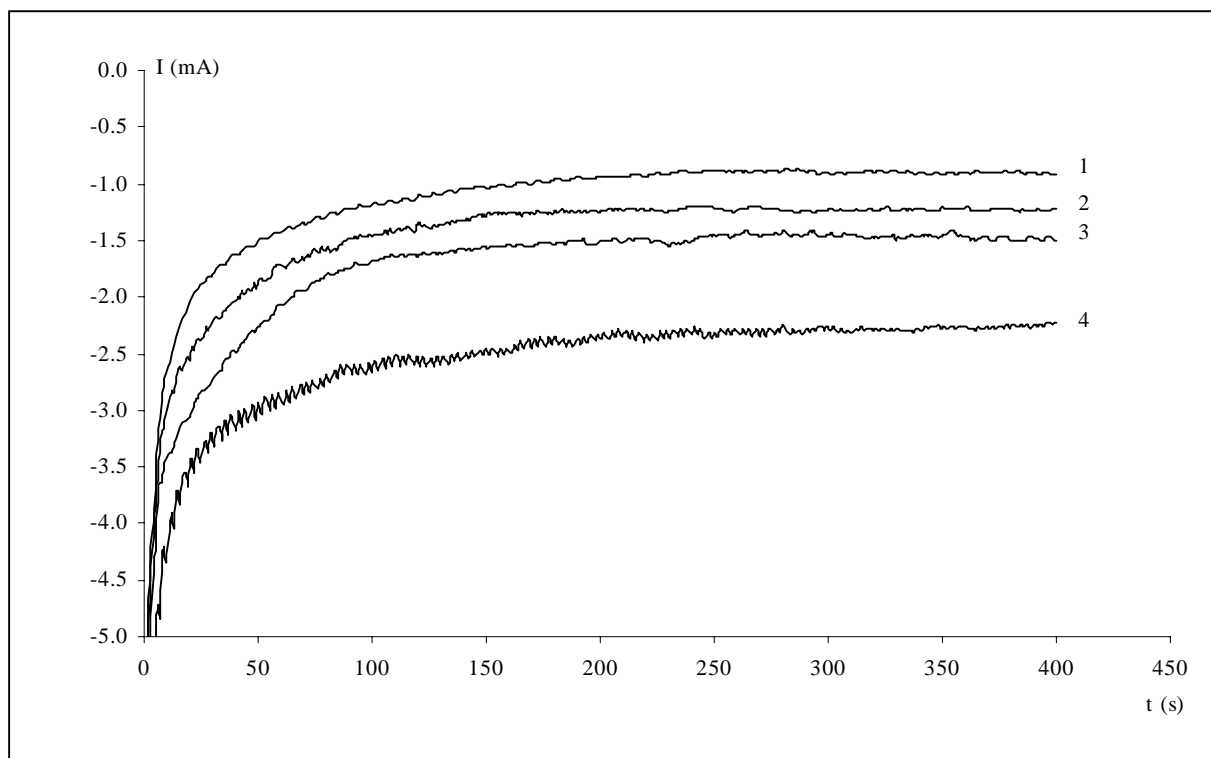


Figuur 5.20 Chronoamperometrisch experiment bij -0,75 V vs. RE en 1373 K in een smelt met 5 massa% Fe₂O₃ en bij rotatiesnelheden, in rpm : (a) 750, (b) 0.

Opmerkelijk is de tijd nodig om een steady-state te bereiken. Waar dit in waterige oplossing doorgaans slechts een tijd van de orde van milliseconden vergt, bleken in dit onderzoek in gesmolten glasmilieu circa 150 s noodzakelijk. Een mogelijke verklaring wordt gevonden door het berekenen van de verhouding van de dikte van de diffusielaag tot de hydrodynamische grenslaag volgens vergelijking (2.21). Voor een glassmelt bij 1473 K ligt de kinematische viscositeit¹¹ in de buurt van $50 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en bedraagt de diffusiecoëfficiënt typisch $3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In dit geval is de dikte van de diffusielaag δ_0 kleiner dan een duizendste van de hydrodynamische grenslaag. De dimensie van de diffusielaag bepaald aan de hand van vergelijking (2.16) is nochtans van dezelfde grootteorde als deze in waterig milieu. Met behulp van vergelijking (2.19) berekent men waarden voor de dikte van de hydrodynamische grenslaag van circa 0,05 en 3,6 cm voor respectievelijk waterig milieu en gesmolten glas. Dit betekent dat voor een glassmelt deze dikte de celdimensies benadert. In dit onderzoek bleek dit nog weinig effect te hebben vermits de betrekking van Levich geldig bleef. Hier kan een benaderende waarde voor de pre-steady-statetijd voorspeld worden wanneer men aanneemt dat een circa 70 maal dikkere hydrodynamische grenslaag, waarin convectie nog weinig invloed heeft, in combinatie met een circa 30 maal lagere diffusiecoëfficiënt een 70×30 maal langere pre-steady-state laat verwachten. Dit levert een tijd van de orde van enkele honderden seconde. Het blijkt ook mogelijk kwantitatief een tijd van dezelfde grootteorde te berekenen met behulp van de Cottrell-betrekking (2.22) wanneer men de tijdafhankelijke transportcoëfficiënt $(D/\pi t)^{1/2}$ vervangt door de som van $(D/\pi t)^{1/2}$ en de steady-statetransportcoëfficiënt m_{s-s} (gelijk aan D/δ_0 , waarbij δ_0 gegeven wordt door vgl. (2.16)). Voor een steady-stateconfiguratie zoals de roterende schijfelektrode levert dit dan de transportcoëfficiënt bij alle tijden, zowel pre-steady-state als steady-state. Wanneer men dan, zoals gebruikelijk in de literatuur, stelt dat de steady-statetoestand benaderend als bereikt beschouwd wordt wanneer $(D/\pi t)^{1/2}$ nog 20 % bedraagt van m_{s-s} berekent men een pre-steady-statetijd van 215 s.

In een tweede experimentenreeks werd de invloed van de rotatiesnelheid van de werkelektrode op de limietstroom onderzocht. Voor alle andere parameters werd dezelfde waarde als in de voorgaande reeks genomen. Figuur 5.21 toont de chronoamperometrische curven bekomen bij 250, 440, 750 en 1000 rpm. Bij elke rotatiesnelheid wordt na ongeveer

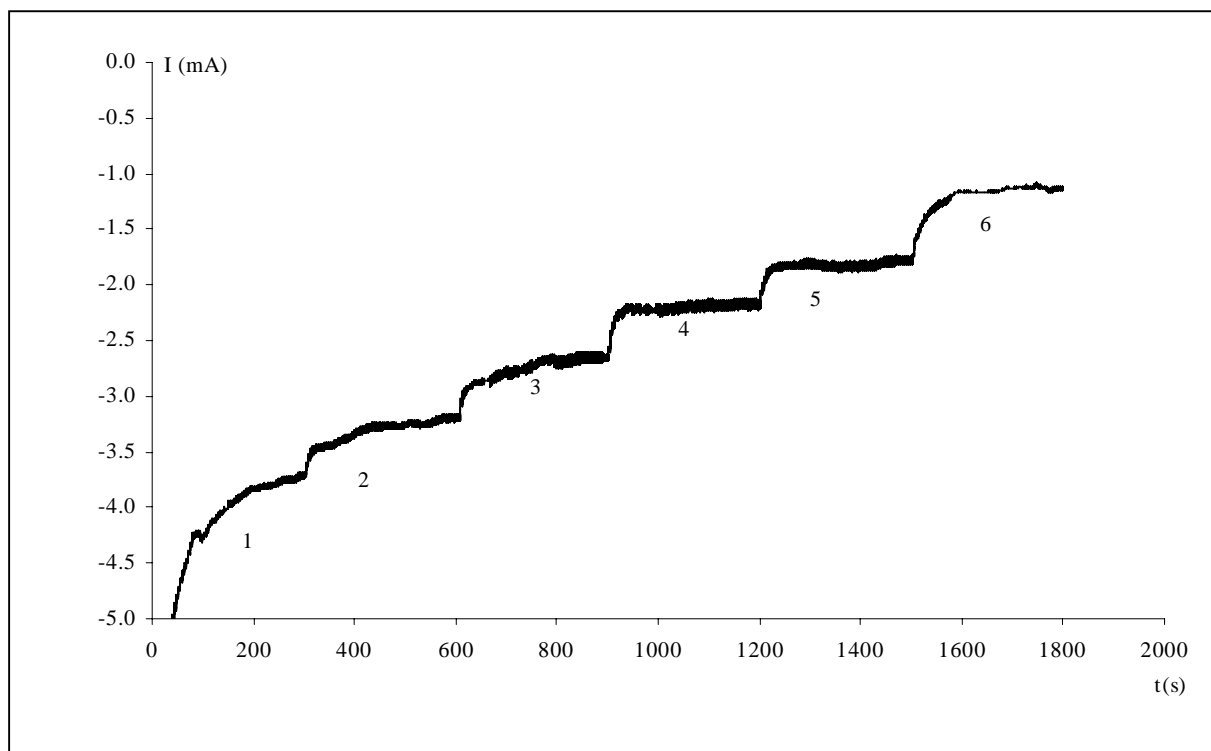
¹¹ In waterige zoutoplossing is de kinematische viscositeit bij 298 K in de buurt van $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ en een diffusiecoëfficiënt typisch $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.



Figuur 5.21 Chronoamperometrisch experiment aan een roterende schijfelektrode bij $-0,75$ V vs. RE en 1273 K in een smelt met 5 massa% Fe_2O_3 en verschillende rotatiesnelheden, in rpm : (1) 250, (2) 440, (3) 750, (4) 1000.

150 s een steady-state stroom bereikt. Een snellere rotatie geeft aanleiding tot een hogere limietstroom zoals verwacht volgens vergelijking (2.15). Als gevolg van de relatief lange opnametijd voor één curve (minstens 400 s) met relatief grote omzetting tot gevolg is tussen deze experimenten een lange stabilisering noodzakelijk om tot reproduceerbare resultaten te komen. Deze experimentreeksen zijn zeer tijdrovend en niet altijd even reproduceerbaar juist omwille van deze lange wachttijden gedurende dewelke andere experimentele factoren beperkend kunnen worden, zoals b.v. de levensduur van de kroes.

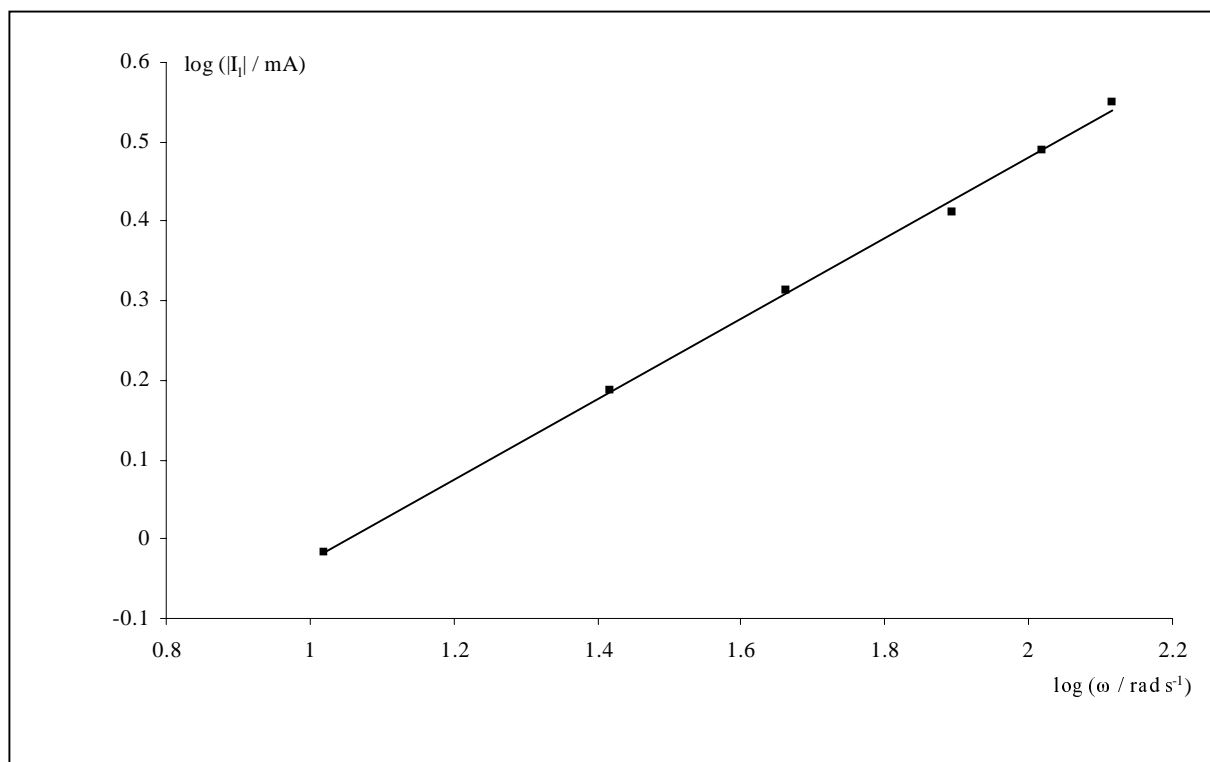
Om deze reden werd een vergelijkbaar, doch veel sneller en beter reproduceerbaar chronoamperometrisch experiment bedacht. Gedurende één chronoamperometrische opname wordt de rotatiesnelheid gevarieerd van 1250 tot 100 rpm in zes stappen. Elke rotatiesnelheid wordt gedurende 300 s aangewend. Het resultaat, afgebeeld in figuur 5.22, toont dat een steady-state stroom in veel kortere tijd wordt bereikt indien de rotatiesnelheid wordt gevarieerd van een hogere naar een lagere waarde. Enkel het segment van de curve bekomen bij de hoogste rotatiesnelheid (eerste 300 s van het experiment) gaat uit van een stilstaande elektrode en heeft 150 s nodig om een steady-state te bereiken. Dit resultaat vormt een argument voor de hoger vermelde hypothese ter verklaring van de lange tijd nodig om een



Figuur 5.22 Chronoamperometrisch experiment aan een roterende schijfelektrode bij $-0,75$ V vs. RE en 1473 K in een smelt met 5 massa% Fe_2O_3 en verschillende rotatiesnelheden, in rpm : (1) 1250, (2) 1000, (3) 750, (4) 440, (5) 250, (6) 100.

steady-state te bereiken in vergelijking met waterig milieu. Bij directe overgang van een hogere naar een lagere rotatiesnelheid was gedurende een voldoende lange voorafgaande periode reeds convectie in de smelt aanwezig zodat de snelheidsgradiënten sneller hun nieuwe waarde bereiken dan wanneer vanuit stilstand vertrokken wordt. Dit soort experiment heeft het voordeel dat in één opname alle data van de experimentenreeks van figuur 5.21 bekomen worden.

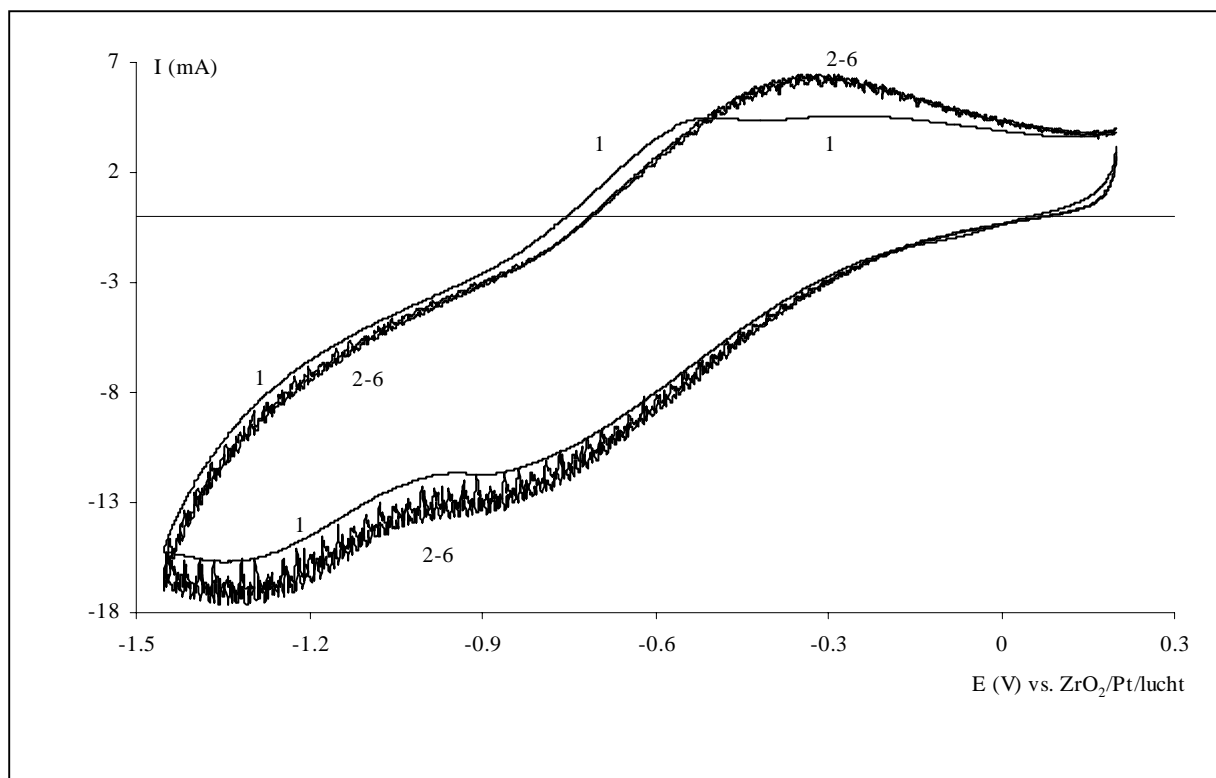
Volgens de vergelijking van Levich (2.15) bestaat er een lineair verband tussen de bekomen steady-state stroom en de vierkantswortel uit de rotatiesnelheid. In figuur 5.23 is de logaritme van de limietstromen uitgezet tegenover de logaritme van de rotatiesnelheid (in rad s^{-1}). Lineaire regressieanalyse resulteert in een helling van 0,509 met een goede correlatie tussen de experimentele datapunten (het kwadraat van de correlatiecoëfficiënt = 0,998). De helling is in zeer goede overeenstemming met de theoretisch verwachte waarde van 0,5. Dit resultaat toont aan dat de vergelijking van Levich kan aangewend worden in gesmolten glas bij rotatiesnelheden van 100 tot 1250 rpm. Dit is een enigszins verrassend resultaat bij het in acht nemen van vergelijking (2.20) die het interval weergeeft voor de rotatiesnelheden waarbij de Levich-betrekking (vergelijking (2.15)) zonder restricties geldig is. Als ondergrens wordt, met



Figuur 5.23 Verband tussen de logaritme van de limietstroom aan een roterende schijfelektrode en de logaritme van de rotatiesnelheid bij 1473 K in een smelt met 5 massa% Fe_2O_3 voor een chronoamperometrisch experiment bij -0,75 V vs. RE.

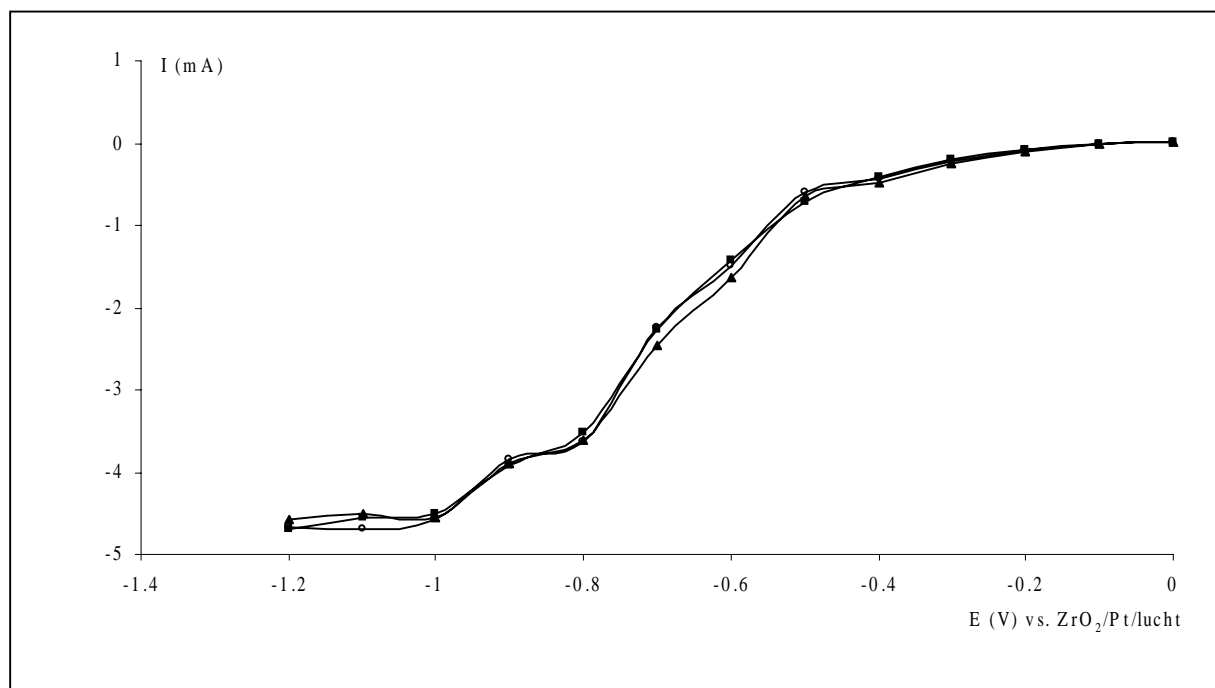
typische waarden voor een glassmelt en schijfelektrode ($v = 50 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ en $\varnothing = 3\text{mm}$), een rotatiesnelheid van $2 \cdot 10^5 \text{ rpm}$ berekend. Dit is een onrealistische rotatiesnelheid in de praktijk. De praktische bovengrens ligt in gesmolten glasmilieu bij hooguit 2000 rpm. Deze bovengrens wordt hoofdzakelijk bepaald door de mechanische stabiliteit van de werkelektrode, het vermogen van de rotator en het wegslingeren van gesmolten email uit de kroes.

Een volgende stap bij het uittesten van de roterende schijfelektrode was het uitbreiden van het excitatiesignaal naar meer complexe potentiaalvariaties. In de eerste plaats werd hierbij gedacht aan voltammetrie met lineaire en triangulaire potentiaalvariatie. In figuur 5.24 zijn voltammogrammen met triangulaire potentiaalvariatie weergegeven bij rotatiesnelheden van 0 tot 1250 rpm in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 opgenomen met een polarisatiesnelheid van 400 mV s^{-1} . In deze curven verhoogt de stroom slechts weinig als gevolg van de rotatie van de elektrode. Bovendien is de stroom in de reductiegolven zo goed als onafhankelijk van de rotatiesnelheid. Dit resultaat was in eerste instantie niet verwacht. Via de chronoamperometrische experimenten werd echter gevonden dat 150 s noodzakelijk zijn om een steady-state te bereiken. Bij de polarisatiesnelheid van 400 mV s^{-1} in figuur 5.24 wordt de



Figuur 5.24 Cyclische voltammogrammen bekomen aan een roterende schijfelektrode bij 1473 K, $v = 400 \text{ mV s}^{-1}$, 10 massa% Fe_2O_3 , $E_s = 0,2 \text{ V}$, $E_\lambda = -1,45 \text{ V}$ en verschillende rotatiesnelheden, in rpm : (1) 0, (2) 250, (3) 440, (4) 750, (5) 1000, (6) 1250.

volledige potentiaalcyclus doorlopen in ongeveer 8 s. Er wordt dan ook geen steady-state bereikt en het resultaat in figuur 5.24 is in dit opzicht volkomen logisch. Ook bij de laagste bruikbare polarisatiesnelheid in dit milieu, d.i. 10 mV s^{-1} , wordt hetzelfde resultaat bekomen. Ook in dit geval is de reductieve helft van de polarisatie reeds doorlopen alvorens de steady-state bereikt is. Vorige bevindingen laten toe te concluderen dat lineaire of triangulaire voltammetrie gecombineerd met de roterende schijfelektrode in gesmolten glasmilieu geen nieuwe perspectieven opent voor de analyse van het gedrag van polyvalente elementen. Men zou immers een onrealistisch lage polarisatiesnelheid moeten aanwenden. Om toch een steady-state stroom-potentiaalcurve te bekomen kan de punt per punt methode toegepast worden door chronoamperometrische experimenten uit te voeren om de 100 mV van 0 tot -1,2 V vs. RE bij een rotatiesnelheid van b.v. 1000 rpm. In figuur 5.25 zijn de stromen bekomen na 150, 300 en 600 s bij een dergelijke experimentenreeks uitgezet ten opzichte van de corresponderende potentiaal. Hierin komen nu wel twee limietstroomplateaus naar voor die in overeenstemming met de resultaten aan de statische elektrode corresponderen met de reductie respectievelijk tot Fe(II) en Fe(0) . De rug bij een potentiaal van ongeveer -0,6 V vs. RE is wellicht ook te verklaren door de clustervorming bij hogere ijzerconcentraties in de



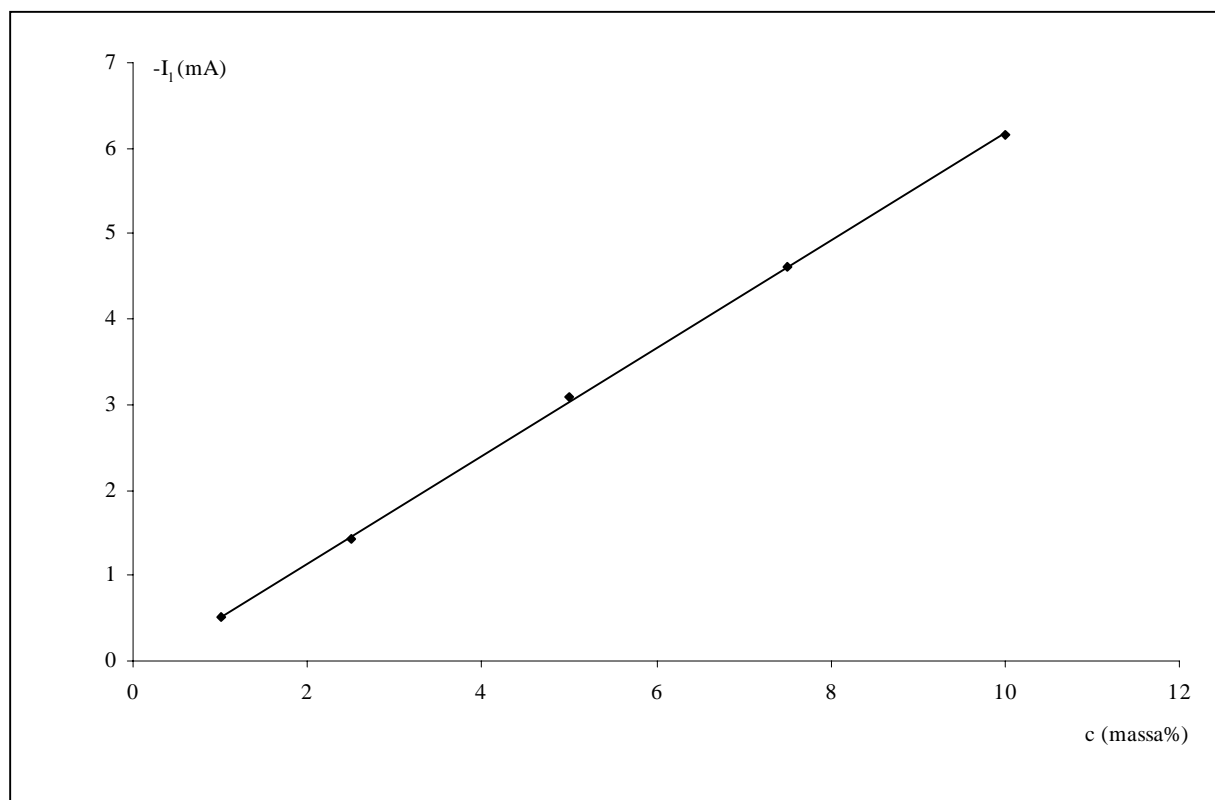
Figuur 5.25 Stroom-potentiaalcurven aan een roterende schijfelektrode bij 1473 K, 5 massa% Fe_2O_3 , 1000 rpm, bekomen via chronoamperometrische potentiaalstapexperimenten om de 100 mV, stroom bekomen na (○) 150s, (■) 300s en (▲) 600s.

smelt. Figuur 5.25 is een bijkomende aanwijzing dat tijdens de chronoamperometrische experimenten in figuren 5.21, 5.22 en 5.23 een steady-state bereikt wordt.

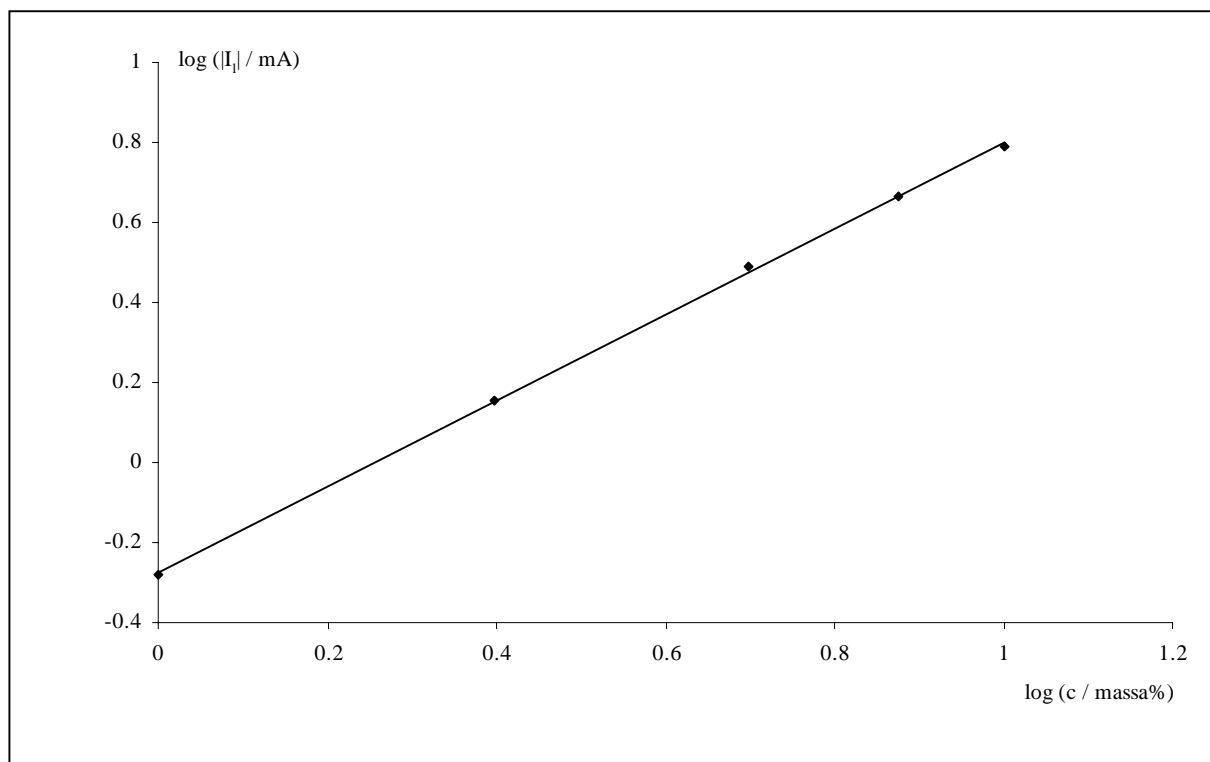
5.3.2 Kwantitatieve bepaling

In hoofdstukdeel 5.3.1 werd aangetoond dat met de ontwikkelde elektrodeconfiguratie een steady-state kan gerealiseerd worden. Het werken onder steady-state voorwaarden heeft belangrijke voordelen wat betreft de elektroanalytische aspecten. Onder steady-state condities zijn de amperometrische signalen onafhankelijk van de tijd. Door de geldigheid van de vergelijking van Levich (2.15) wordt een lineair verband tussen amperometrisch stroomsignaal en de concentratie van het elektroactieve bestanddeel verwacht, wat leidt tot nieuwe mogelijkheden voor de concentratiebepaling van het polyvalente metaalion. Dit betekent dat na het bereiken van de steady-state de concentratie van Fe(III) en/of Fe(II) (zie verder) continu kan bepaald worden. Interessante nieuwe toepassingsmogelijkheden die leiden tot een meer reproduceerbaar resultaat zijn hieraan gekoppeld bij de meting en controle van deze concentraties gedurende glasproductieprocessen.

Voor het opstellen van de calibratiecurve werden chronoamperometrische opnames zoals weergegeven in figuur 5.22 uitgevoerd in smelten met 1, 2,5, 5, 7,5 en 10 massa% Fe_2O_3 toegevoegd. Het verband tussen de limietstromen bij 1000 rpm en 1473 K en de concentratie is weergegeven in figuur 5.26. De lineaire regressieanalyse toont een zeer goede correlatie ($R^2 = 0,998$) tussen de datapunten. Indien de logaritme van de limietstromen uitgezet wordt in functie van de logaritme van de concentratie wordt op basis van vergelijking (2.15) een lineair verband verwacht met een helling van 1. In figuur 5.27 is dit verband afgebeeld voor de data van figuur 5.26. De experimentele helling van 1,07 benadert goed de theoretische waarde. Dit resultaat vormt een bijkomend argument voor de geldigheid van de vergelijking van Levich bij de beschouwde rotatiesnelheden en experimentele condities. Bij 1000 rpm en 1473 K wordt met de roterende schijfelektrode een gevoeligheid van $0,63 \pm 0,01 \text{ mA massa}^{-1}$ bereikt en bedraagt de detectielimiet $0,16 \pm 0,01 \text{ massa}\%$. Bij de andere rotatiesnelheden is de gevoeligheid telkens minder en de detectielimiet hoger. De rotatiesnelheid van 1000 rpm is ook de optimale waarde bij vergelijken met calibratiecurven bij lagere temperaturen. De laagste temperatuur waarbij de roterende schijfelektrode kon aangewend worden, was 1273 K. Beneden deze temperatuur werd de viscositeit van de smelt te hoog en kwam de mechanische stabiliteit van de werkelektrode in het gedrang en werd de motor overbelast.



Figuur 5.26 Verband tussen de limietstroom aan een roterende schijfelektrode en de concentratie aan Fe_2O_3 bij 1473 K, 1000 rpm en -0,75 V vs. RE.



Figuur 5.27 Verband tussen de logaritme van de limietstroom aan een roterende schijfelektrode en de logaritme van de concentratie aan Fe_2O_3 bij 1473 K, 1000 rpm en -0,75 V vs. RE.

Bij alle berekeningen en afleidingen in dit hoofdstuk werd tot op dit punt impliciet aangenomen dat na insmelten enkel de geoxideerde component van het redoxkoppel in de smelt aanwezig is. Dit is echter een voorwaarde waaraan slechts zelden volledig voldaan wordt in glassmelten. In het aangewende temperatuurinterval en zeker bij de insmelttemperatuur dient er rekening mee gehouden te worden dat evenwichtsinstelling volgens vergelijking (1.11) met het intrinsieke redoxkoppel(O_2 , O^{2-}) van glassmelten kan/zal plaatsvinden en een hoeveelheid Fe(II) zal gevormd worden ook al wordt enkel Fe_2O_3 toegevoegd. Door Sasahira en Yohogama [77] worden aangepaste vergelijkingen voorgesteld die een initiële eindige concentratie van de gereduceerde component van het redoxkoppel in rekening brengen. Deze eerder gecompliceerde uitgebreide uitdrukkingen zouden bij voorkeur dienen toegepast te worden voor de evaluatie van de experimentele resultaten. Het gebruik van deze uitgebreide vergelijkingen vergt echter de kennis van de relatieve initiële concentraties van beide componenten van het redoxkoppel. Met behulp van de roterende schijfelektrode is het mogelijk een schatting van de relatieve hoeveelheden van Fe(III) en Fe(II) in de smelt te bekomen. Hiervoor dient een tweede reeks chronoamperometrische curven aan de roterende schijfelektrode opgenomen te worden. Nu wordt een potentiaal aangelegd iets positiever dan de piekpotentiaal van de Fe(II) oxidatiereactie, b.v. 0,05 V vs.

RE. Deze metingen werden enkel bij de hoogste ijzerconcentratie en temperatuur uitgevoerd. In deze combinatie is de kans het grootst dat de actuele Fe(II) concentratie niet beneden de detectielimiet valt. Bij 10 massa% Fe₂O₃ kan de hoogste concentratie aan Fe(II) verwacht worden. Bovendien wordt in de literatuur [70-71] gevonden dat bij hogere temperaturen evenwicht (1.11) meer naar de lagere oxidatietoestand verschoven is. Ook bij 0,05 V vs. RE wordt een limietstroom bekomen na ongeveer 150 s. Bij het schrijven van de vergelijking van Levich (2.15) voor deze limietstroom dient, voorgaande beschouwingen indachtig, de analytische concentratie van het Fe₂O₃ vervangen te worden door de actuele concentratie van Fe(II). De vergelijking van Levich voor deze limietstroom van Fe(II) wordt dan

$$I_l = 0.620nFA \left(\frac{d}{\eta} \right)^{1/6} D_{Fe(II)}^{2/3} \omega^{1/2} [Fe(II)] \quad (5.6)$$

Analoog geldt dan voor de eerder vermelde limietstroom van de Fe(III) reductie

$$I_l = 0.620nFA \left(\frac{d}{\eta} \right)^{1/6} D_{Fe(III)}^{2/3} \omega^{1/2} [Fe(III)] \quad (5.7)$$

De verhouding van de gemeten limietstromen is gelijk aan de verhouding van de actuele concentraties van Fe(III) en Fe(II) indien aangenomen wordt dat de diffusiecoëfficiënten voor Fe(III) en Fe(II) gelijk zijn. Uit de concentratieverhouding kunnen dan de actuele concentraties van Fe(III) en Fe(II) zelf bepaald worden gezien de analytische concentratie van het toegevoegde Fe₂O₃ gekend is, welke de helft van de som is van de actuele concentraties van Fe(II) en Fe(III). In tabel 5.3 zijn de verhoudingen van de limietstromen en de actuele concentraties van Fe(III) en Fe(II) weergegeven bij zes rotatiesnelheden voor een smelt waaraan 10 massa% Fe₂O₃ werd toegevoegd en een temperatuur van 1473 K. Met de aldus bekomen actuele concentraties wordt dan via vergelijking (5.6) of (5.7) een waarde voor de diffusiecoëfficiënt van ijzer bepaald. Het is belangrijk op te merken dat het hier gaat om een gemiddelde diffusiecoëfficiënt voor Fe(III) en Fe(II) omdat tijdens de eerste stap van deze berekening verondersteld wordt dat de diffusiecoëfficiënt voor beide species gelijk is. De gevonden actuele concentratie voor Fe(II) met deze benadering bedraagt ongeveer 3 % van de analytische concentratie bij de hoogste in dit onderzoek aangewende ijzerconcentratie en temperatuur. Dit rechtvaardigt de aanvankelijk gemaakte veronderstelling van afwezigheid van Fe(II). Er wordt een goede overeenstemming gevonden tussen de diffusiecoëfficiënten bepaald bij de verschillende rotatiesnelheden. De gemiddelde diffusiecoëfficiënt $3,79 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ is hoger dan de diffusiecoëfficiënt voor Fe(III) afgeleid uit vierkantsgolf-voltammetrische metingen in hoofdstukdeel 5.2.3.

Tabel 5.3 Actuele concentraties voor Fe(III) en Fe(II) en gemiddelde diffusiecoëfficiënt voor ijzer in een smelt met 10 massa% Fe₂O₃ bij 1473 K.

ω rad.s ⁻¹	$\frac{I_{l,Fe(III)}}{I_{l,Fe(II)}} = \frac{[Fe(III)]}{[Fe(II)]}$	$c_{Fe} = [Fe(III)] + [Fe(II)]$ mol L ⁻¹	$[Fe(III)]$ mol L ⁻¹	$[Fe(II)]$ mol L ⁻¹	D_{Fe} m ² s ⁻¹
26,18	32,02	1,651	1,601	0,050	$3,75 \cdot 10^{-11}$
36,65	34,89	1,651	1,605	0,046	$3,73 \cdot 10^{-11}$
46,08	31,37	1,651	1,600	0,051	$3,92 \cdot 10^{-11}$
62,83	33,40	1,651	1,603	0,048	$3,78 \cdot 10^{-11}$
78,54	32,69	1,651	1,602	0,049	$3,78 \cdot 10^{-11}$
104,7	34,44	1,651	1,604	0,047	$3,79 \cdot 10^{-11}$

5.4 Besluit

Het polyvalent element ijzer werd bestudeerd bij hoge concentraties (1 tot 10 massa% Fe₂O₃) in een basisemail bij temperaturen van 1000 tot 1500 K. Met behulp van cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie bleek het mogelijk de elektrodereacties te analyseren en hypothesen betreffende de aard ervan te postuleren. De reductiereactie van Fe(III) verloopt in twee stappen. Tijdens de eerste elektrodereactie, waarin één elektron wordt getransfereerd, wordt Fe(II) gevormd en bij de volgende stap wordt metallisch ijzer afgezet op de elektrode. Deze laatste reactie wijzigt actief het elektrodeoppervlak waardoor de resultaten moeilijker reproduceerbaar worden. Om deze reden wordt bij de verdere analyse en op punt stellen van een methode voor kwantitatieve bepaling de aandacht toegespitst op de eerste reductiereactie.

In een eerste fase van het onderzoek werd de reductiereactie in dit eerder weinig onderzochte hoge concentratiegebied bestudeerd met behulp van in glasliteratuur veelvuldig aangewende non-steady-state technieken, namelijk cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie. De reversibiliteit van de elektrodereactie werd aangetoond aan de hand van vijf beslissingscriteria voor cyclische voltammetrie ondersteund waar mogelijk door gegevens bekomen uit de vierkantsgolfvoltammogrammen. Aan de hand van beide technieken wordt daarna een calibratiecurve opgesteld. De twee methoden leveren een lineair verband op tussen gemeten signaal en concentratie over het hele concentratie-interval. Voor de kwantitatieve bepaling blijkt vierkantsgolfvoltammetrie het meest performant over het ganse temperatuurgebied. Bij de hoogste temperatuur wordt met cyclische voltammetrie een vergelijkbare gevoeligheid gehaald maar ligt de detectielimiet tot drie keer lager. Bij dalende temperatuur wordt de analyse van cyclische voltammogrammen moeilijk en is vierkantsgolfvoltammetrie de beste keuze. Met behulp van deze laatste techniek kon dan een waarde voor de diffusiecoëfficiënt van Fe(III), namelijk $3,06 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bij 1473 K, bepaald worden. Voor de evolutie van de

diffusiecoëfficiënt in functie van de temperatuur wordt een Arrhenius-type verband gepostuleerd en hieruit een waarde voor de activeringsenergie van het diffusieproces afgeleid.

In een tweede deel van dit hoofdstuk wordt een voor glassmelten nieuwe elektrodeconfiguratie geïntroduceerd en getest, namelijk een roterende schijfelektrode. Er wordt aangetoond dat met deze configuratie een steady-state kan bereikt worden in gesmolten glasmilieu bij 1273 tot 1473 K. De limietstromen worden onderzocht in functie van de rotatiesnelheid met behulp van chronoamperometrie na het aanleggen van een potentiaalstap. De vergelijking van Levich blijkt geldig voor rotatiesnelheden van 100 tot 1500 rpm. Belangrijk is de vaststelling dat ongeveer 150 s nodig zijn om de steady-state te bereiken. Dit zorgt ervoor dat tijdens voltammetrie met lineaire en cyclische potentiaalvariatie geen tijdonafhankelijke limietstromen vastgesteld kunnen worden. Daarom wordt chronoamperometrie aangewend om bij gebruik van de roterende schijfelektrode een calibratiecurve op te stellen. Deze combinatie levert een hogere gevoeligheid op dan de non-steady-state technieken doch de detectielimiet is vergelijkbaar met die bereikt met vierkantsgolfvoltammetrie. Bovendien kunnen de actuele concentraties van Fe(III) en Fe(II) in de smelt uit de limietstromen geschat worden indien aangenomen wordt dat de diffusiecoëfficiënten voor de beide componenten van het redoxkoppel gelijk zijn. Dit is een belangrijk nieuw gegeven in de elektrochemische analyse van glassmelten. De roterende schijfelektrode vormt een geschikte alternatieve configuratie voor de analyse van het polyvalente ijzer in glassmelten. Deze techniek heeft bovendien het voordeel dat een continue bepaling van het polyvalent element mogelijk is, wat belangrijke toepassingsmogelijkheden biedt in glasproductieprocessen voor een verbetering van de glaskwaliteit.

Hoofdstuk 6

Voltammetrisch gedrag van nikkel

6.1 Inleiding

Een tweede belangrijk element bij het emailleerproces is nikkel. In tegenstelling tot ijzer wordt nikkel bij de productie van grondemails toegevoegd en ingebouwd in de emailstructuur. Tijdens het inbrandproces zal het nikkel met het ijzer van het staalsubstraat oxidatie-reductiereacties ondergaan en op deze manier zorgen voor een goede hechting tussen email en staal. Naargelang de toepassing en beoogde duurzaamheid wordt nikkeloxide aangewend in concentraties van 0,5 tot 2 massa%. Als mogelijke grondstoffen kunnen zowel NiO als Ni_2O_3 ingesmolten worden.

In glas en email komt meestal enkel tweewaardig nikkel voor. Enkel Johnston [54] toont na natte chemische analyse kleine hoeveelheden driewaardig nikkel aan. Door Medlin et al. [97] wordt ook een standaardpotentiaal en diffusiecoëfficiënt, bekomen via vierkantsgolfvoltammetrie, opgegeven voor Ni(III) doch zonder verder veel aandacht voor dit systeem zelf of een voltammogram te tonen waaruit deze valentietoestand zou blijken. Ondanks het groot belang voor de hechting van email op staal werd nikkel veel minder uitvoerig elektrochemisch bestudeerd dan het polyvalente ijzer uit vorig hoofdstuk. Met behulp van lineaire [79], cyclische [79], differentiële puls [79] en vierkantsgolfvoltammetrie [92-93, 97] werden

voornamelijk thermodynamische data betreffende het redoxevenwicht van nikkel in de smelt en transportdata van het tweewaardig nikkellion bepaald. De gerapporteerde diffusiecoëfficiënt voor Ni(II) ligt naargelang de samenstelling van het glas drie tot tien keer lager dan deze voor Fe(III). De kwantitatieve bepaling van nikkelconcentraties in de smelt met elektrochemische analysemethoden werd tot nu toe niet gerapporteerd. De laagst vermelde onderzochte concentratie bij de bepaling van thermodynamische data van het redoxevenwicht van nikkel in de smelt bedraagt 0,25 mol%. Deze hoeveelheid geeft bij 1073 K nog een relatief hoog signaal [172]. Dit laat toe te onderstellen dat de laagste concentratie vooropgesteld voor dit werk, namelijk 0,5 massa%, zeker zal kunnen gedetecteerd worden.

Een veel groter aantal studies van nikkel in glas wordt uitgevoerd met behulp van spectroscopische analysemethoden [79, 190, 201-207] bij kamertemperatuur op een vast monster. Via deze technieken kan de inbouw van nikkel in de glasstructuur nagegaan worden. De reden voor de uitvoerige analyse van de inbouw van nikkel is dat tweewaardig nikkel zowel een viertallige als een zestallige coördinatie kan vormen met de zuurstofatomen uit het netwerk. Indien nikkel hoofdzakelijk tetraëdrisch voorkomt krijgt het glas een blauwe kleur, bij vooral octaëdrische inbouw wordt het glas geel gekleurd. Dikwijls zijn beide vormen aanwezig en krijgt het glas een grijsbruine kleur. De globale samenstelling van het glas bepaalt welke vorm zal overwegen. Opmerkelijk is wel dat de coördinatie gemakkelijk door zeer geringe en eenvoudige wijzigingen in de samenstelling gevarieerd kan worden. Vervangen van het alkali species natrium door kalium zorgt reeds voor een omschakeling van een voornamelijk octaëdrische naar een hoofdzakelijk tetraëdrische coördinatie van het nikkel in het glas. Dit vormt ook een belangrijke reden waarom in de literatuur de aandacht bij de elektrochemische analyse voor het grootste deel op de thermodynamische en transportdata gericht wordt.

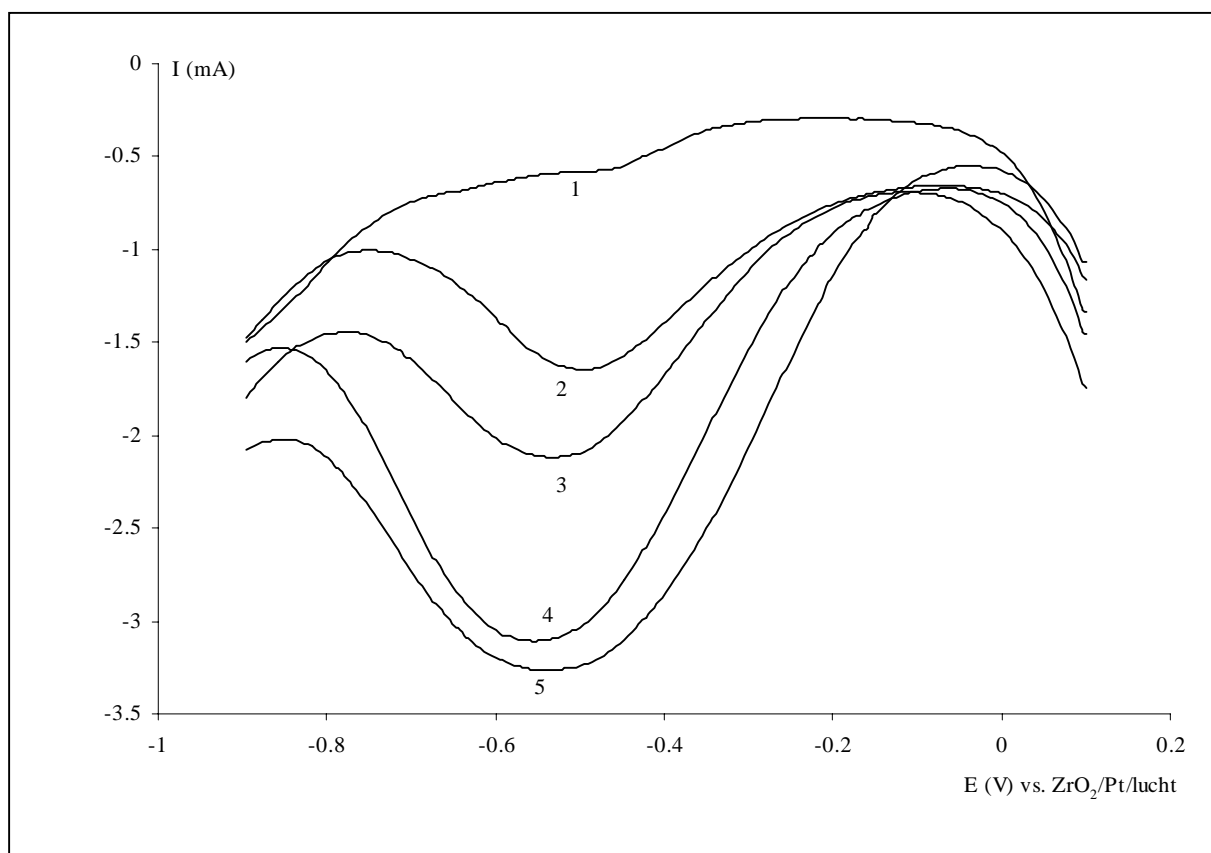
Bij de verdere bespreking zal de nadruk liggen op de ontwikkeling van een kwantitatieve bepalingmethode voor nikkel in een glassmelt gebaseerd op een voorafgaandelijke gedetailleerde studie van het voltammetrisch gedrag. De concentratieafhankelijkheid van het elektrodesignaal wordt onderzocht met zowel non-steady-state als steady-state technieken. Daarnaast zal ook een alternatief geboden worden voor de bepaling van de diffusiecoëfficiënt van Ni(II).

6.2 Kwalitatieve beschrijving

Voor nikkel liggen twee mogelijke oxidatietoestanden in een gesmolten glas voor, namelijk Ni(III) en Ni(II). Om na te gaan of driewaardig nikkel ook een stabiele valentie is in het beschouwde email werd Ni_2O_3 uitgekozen als grondstof bij de bereiding van de smelten met nikkel. In principe zouden dus elektrode reacties (6.1) en (6.2) kunnen plaatsgrijpen en elk aanleiding geven tot een golf in het voltammogram op voorwaarde dat de reacties doorgaan binnen het beschikbare potentiaalvenster.



Gezien uit vorig hoofdstuk en literatuurstudie gebleken is dat vierkantsgolfvoltammetrie een betere resolutie en detectielimiet heeft, wordt deze techniek aangewend om na te gaan of een hoeveelheid Ni(III) in de smelt aanwezig is en dus een reductie in twee stappen kan waargenomen worden. In figuur 6.1 zijn de vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K en

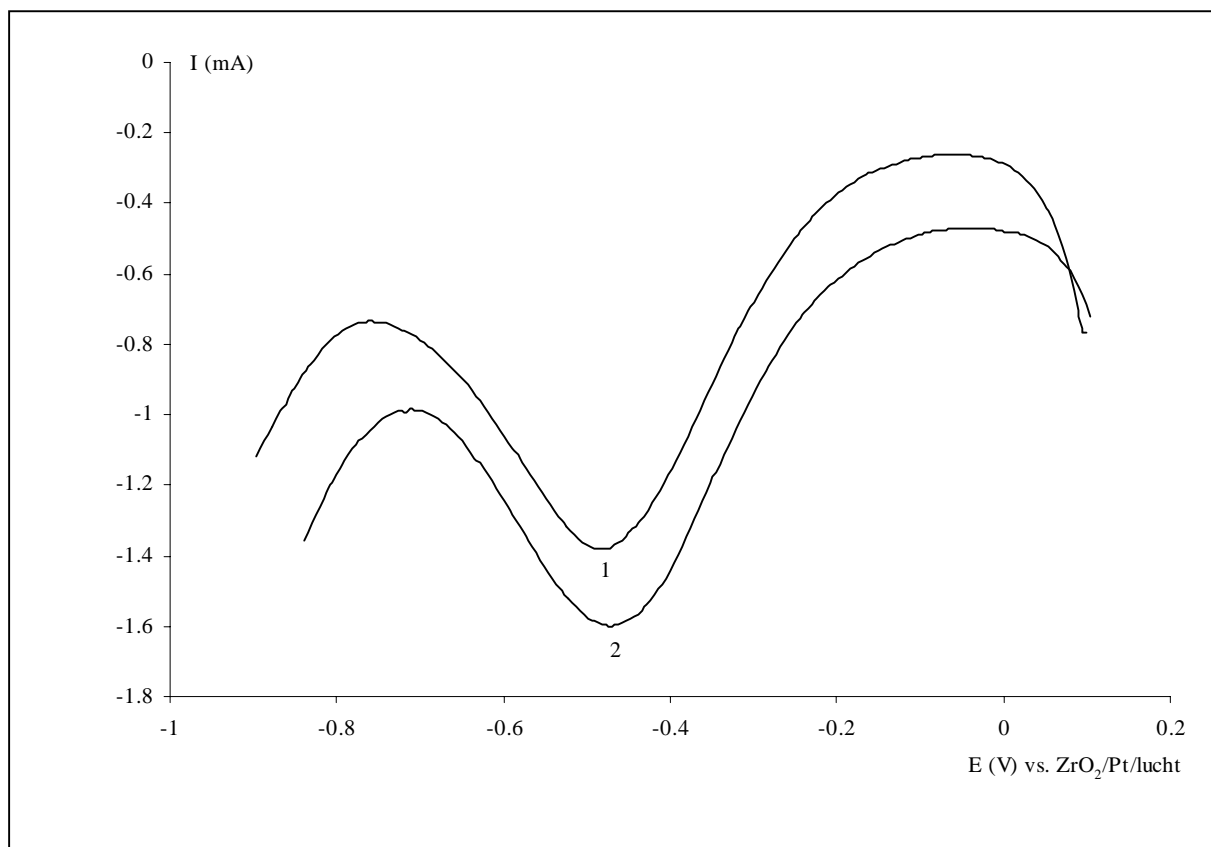


Figuur 6.1 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K, $f = 100$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -0,9$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende concentraties Ni_2O_3 , in massa% : (1) 0, (2) 0,25, (3) 0,5, (4) 1, (5) 1,5.

100 Hz in smelten met 0,25, 0,5, 1 en 1,5 massa% Ni_2O_3 weergegeven. Hierin is bij elke concentratie slechts één relatief scherpe reductiepiek zichtbaar. Daarnaast wordt een sterke stroomstijging gedetecteerd bij potentialen positiever dan -0,1 V en negatiever dan -0,9 V vs. RE. Bij deze potentialen wordt de glasmatrix zelf elektroactief, zoals besproken in hoofdstukdeel 4.6.

Vergelijken van figuur 6.1 met de data voor ijzer in figuur 5.6 toont dat de piek voor nikkel duidelijk scherper is dan deze voor ijzer. Dit zou deels kunnen te wijten zijn aan het feit dat bij ijzer twee soorten Fe(III) gereduceerd worden. Daarnaast neemt bij gelijke temperatuur de piekbreedte af met toenemend aantal uitgewisselde elektronen in de elektrode reactie. Deze vergelijking geeft een eerste aanwijzing om te onderstellen dat tijdens de reductiereactie in figuur 6.1 reactie (6.2) en niet (6.1) aan het elektrodeoppervlak plaatsvindt. Om deze hypothese verder te onderzoeken werden een aantal testen uitgevoerd. Een eerste elektrochemische test bestond erin tweewaardig nikkel, b.v. onder de vorm van NiCO_3 , toe te voegen en dezelfde reeks vierkantsgolfvoltammogrammen in deze smelt op te nemen. In tegenstelling met het eerste experiment waar uitgegaan wordt van Ni(III), verwacht men in dit geval dat nikkel hoofdzakelijk als Ni(II) in de smelt aanwezig is waarbij eventueel een fractie kan omgezet zijn in Ni(III). Indien Ni(III) stabiel zou zijn en gevormd zou worden tijdens het insmeltproces van NiCO_3 wordt deze reactie nog sterk geremd door de beperkte buffer aan fysisch opgeloste zuurstof, nodig voor dit proces. De oplosbaarheid van zuurstof in de smelt is namelijk veel lager dan de aangewende concentraties aan polyvalente elementen. In figuur 6.2 worden vierkantsgolfvoltammogrammen bekomen uitgaande van NiCO_3 , respectievelijk Ni_2O_3 , met elkaar vergeleken voor een gelijke concentratie van nikkel in de smelt ($0,154 \text{ mol L}^{-1}$). Zowel in de smelt bereid met NiCO_3 als deze met Ni_2O_3 wordt een reductiepiek met $E_p = -0,48 \text{ V}$ vs. RE teruggevonden. Ook de netto piekhoogte is voor beide gevallen gelijk. Om de netto piekhoogte te bepalen dient de piekstroom bij $E_p = -0,48 \text{ V}$ vs. RE gecorrigeerd te worden voor de achtergrondstroom die vloeit vóór de piek, hier de stroom rond -0,05 V vs. RE. Ook deze test wijst de reductie van Ni(II) tot metallisch nikkel aan als mogelijke elektrode reactie.

Een indirecte aanwijzing voor het inbouwen van Ni(II) en niet Ni(III) in de glasstructuur werd gevonden tijdens de insmeltprocedure zelf. Bij het insmelten van het Ni_2O_3 in het basisemail werd een gasontwikkeling vastgesteld die belangrijker was bij hogere concentraties aan Ni_2O_3 . Dit treedt niet op bij het insmelten van Fe_2O_3 . Een logische verklaring voor deze



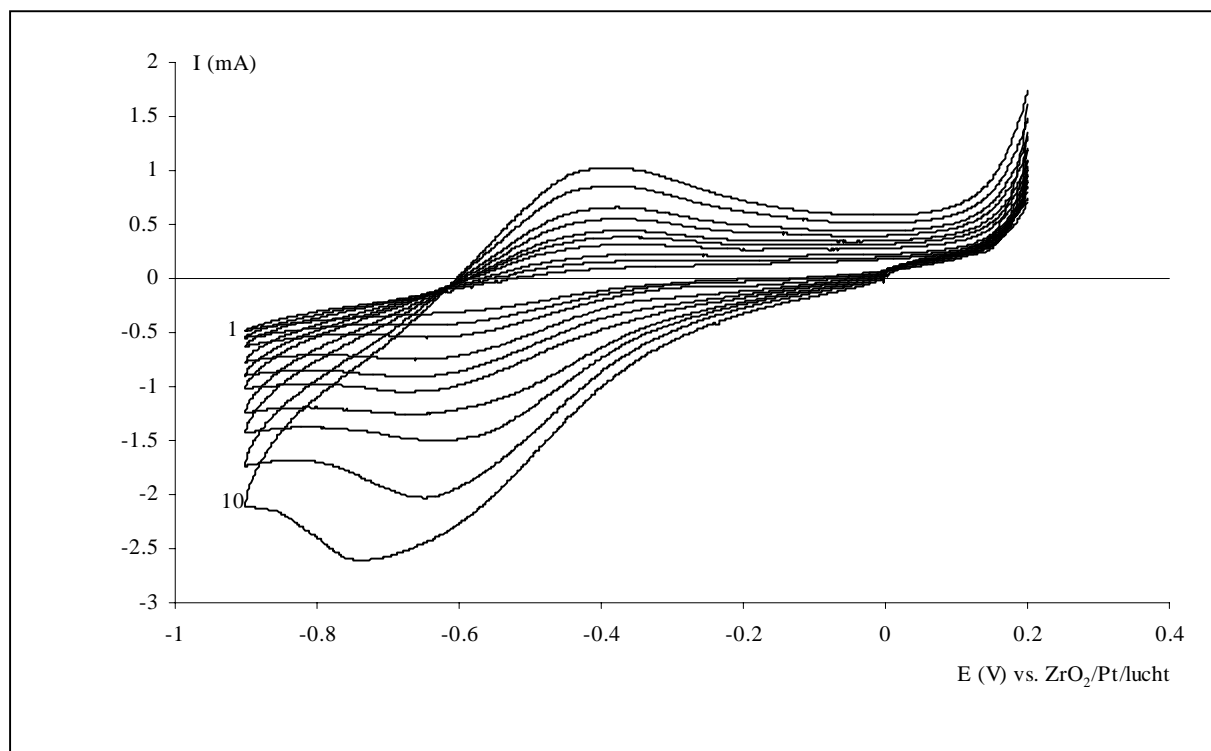
Figuur 6.2 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K, $f = 50$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -0,9$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en een nikkelconcentratie van $0,154 \text{ mol L}^{-1}$ na insmelten van : (1) NiCO_3 , (2) Ni_2O_3 .

vaststelling is dat zuurstofgas gevormd wordt door oxidatie van O^{2-} -ionen uit het glas. De corresponderende reductiereactie zal dan meer dan waarschijnlijk reactie (6.1) zijn daar Ni_2O_3 de enige component is die verschilt van de componenten aanwezig bij de insmeltprocedure voor ijzer. Als onafhankelijke analysemethoden worden tot nu toe enkel technieken beschreven die gebruik maken van het vaste glas bij kamertemperatuur. Hiervoor wordt de smelt na elektrochemische analyse zo snel mogelijk afgekoeld tot kamertemperatuur door afschrikken in water of op een koperblok. Op deze monsters kan dan zowel een indirecte kwantitatieve analyse die verloopt over een destructie van de glasmatrix als een directe methode toegepast worden [208]. Voor deze analyses kon een beroep gedaan worden op het Otto-Schott-instituut voor Glaschemie (Jena, Duitsland) dat beschikt over standaardprocedures voor elementanalyse in glas, waarbij gebruik gemaakt wordt van verschillende complementaire technieken. Een gedetailleerde behandeling van de procedure en technieken valt evenwel buiten het doel van dit werk. Via dergelijke analyses op monsters met verschillende concentraties aan nikkel kon geen Ni(III) aangetoond worden. Dit resultaat duidt met vrij grote zekerheid reactie (6.2) aan als elektrodereactie doch kan niet gelden als een sluitend bewijs. Er dient immers rekening mee gehouden dat tijdens de afkoelprocedure

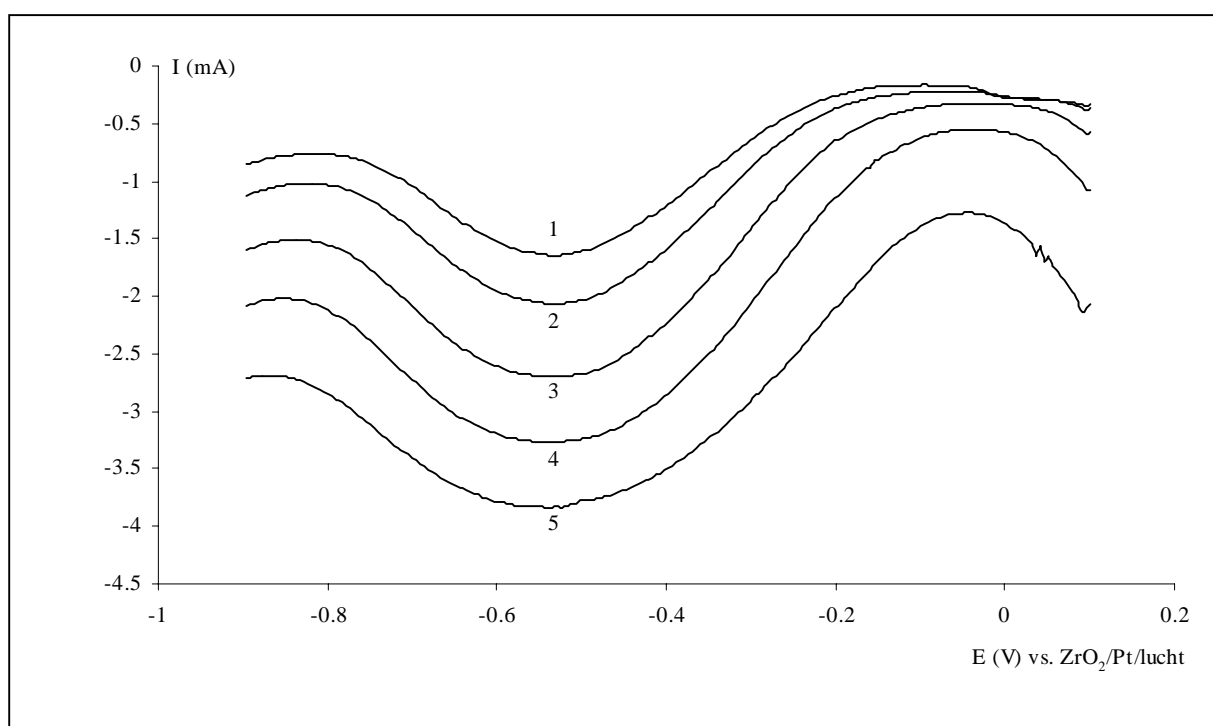
nog een valentiewissel kan plaatsgrijpen [152, 175, 200], ook bij de hoogst haalbare afkoelsnelheid.

Voorgaande experimenten laten toe reactie (6.2) als mogelijke elektrodereactie voor nikkel in de beschouwde smelt te postuleren. Om deze hypothese kracht bij te zetten ligt het voor de hand om het aantal uitgewisselde elektronen tijdens de elektrontransferreactie te achterhalen met behulp van de elektrochemische data. De analyse van het ijzersysteem toont aan dat de piekbreedte op halve hoogte in de vierkantsgolfvoltammogrammen zich uitstekend leent voor dit doel. Vergelijking (2.13) is strikt genomen enkel geldig voor een reversibele elektrodereactie. Bij het natrekken van de reversibiliteit dient opgemerkt te worden dat reductie (6.2) de vorming van metallisch nikkel inhoudt. In de meeste gevallen zet de metallische component zich af op het elektrodeoppervlak. De criteria voor reversibiliteit in hoofdstukdeel 2.1 en 2.2.2 werden opgesteld onder de voorwaarde dat beide componenten van het redoxkoppel oplosbaar zijn. Door Noel en Vasu [209] worden voor verschillende soorten afzet- en heroplosprocessen de aangepaste vergelijkingen samengebracht. De analyse gebeurt eveneens aan de hand van de karakteristieke parameters voor cyclische en vierkantsgolf-voltammetrie zoals aangewend in het voorgaande hoofdstuk voor het ijzersysteem.

In figuur 6.3 zijn cyclische voltammogrammen voorgesteld bekomen bij polarisatiesnelheden van 10 tot 800 mV s^{-1} in een smelt met 1 massa % Ni_2O_3 bij 1473 K. De potentiaalcyclus wordt doorlopen van 0 naar -0,9 naar 0,2 V vs. RE. Een eerste belangrijke vaststelling is dat de oxidatiepiek geen typische kenmerken vertoont van een proces waarbij een fase heropgelost wordt van het elektrodeoppervlak. Het profiel van het cyclisch voltammogram wijst er eerder op dat het reactieproduct van de reductie even oplosbaar is als het Ni(II) -ion, zoals voor de eerste reductiegolf bij ijzer in hoofdstuk 5. Tot deze vaststelling komen eveneens Shibata et al. [79] voor het profiel van een voltammogram met lineaire potentiaalvariatie. In figuur 6.4 zijn de vierkantsgolf-voltammogrammen bij frequenties van 10 tot 200 Hz voor een smelt met 1,5 massa% Ni_2O_3 bij 1473 K weergegeven. Ook hier wordt een symmetrische piek, kenmerkend voor een reversibel systeem, bekomen. Een eenvoudige test om na te gaan of een fase wordt aangerijkt op het elektrodeoppervlak bestaat erin een potentiaal in het diffusiegeïmiteerde deel van de reductiegolf aan te leggen gedurende verschillende tijden en daarna een polarisatie uit te voeren in anodische zin. Indien het

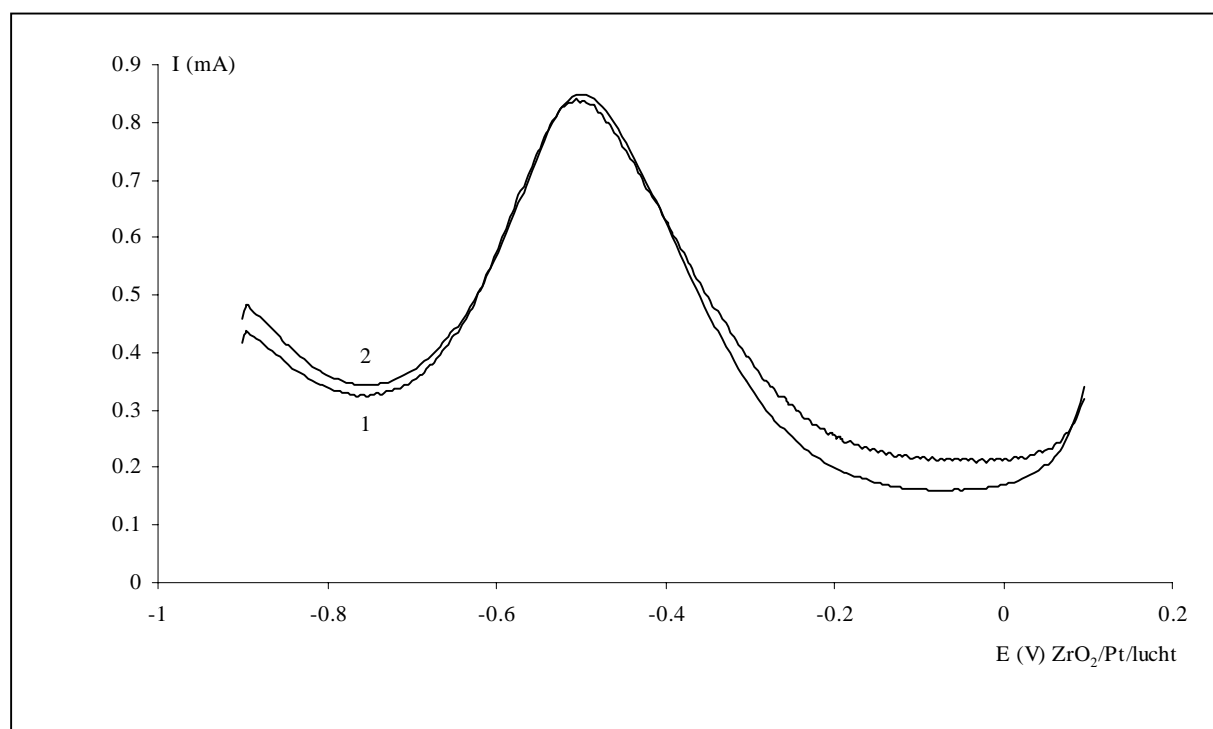


Figuur 6.3 Cyclische voltammogrammen bij 1473 K, 1 massa% Ni_2O_3 , $E_s = 0$ V, $E_{\lambda,1} = -0,9$ V, $E_{\lambda,2} = 0,2$ V en verschillende polarisatiesnelheden, in mV s^{-1} : (1) 10, (2) 25, (3) 50, (4) 100, (5) 150, (6) 200, (7) 300, (8) 400, (9) 600, (10) 800.

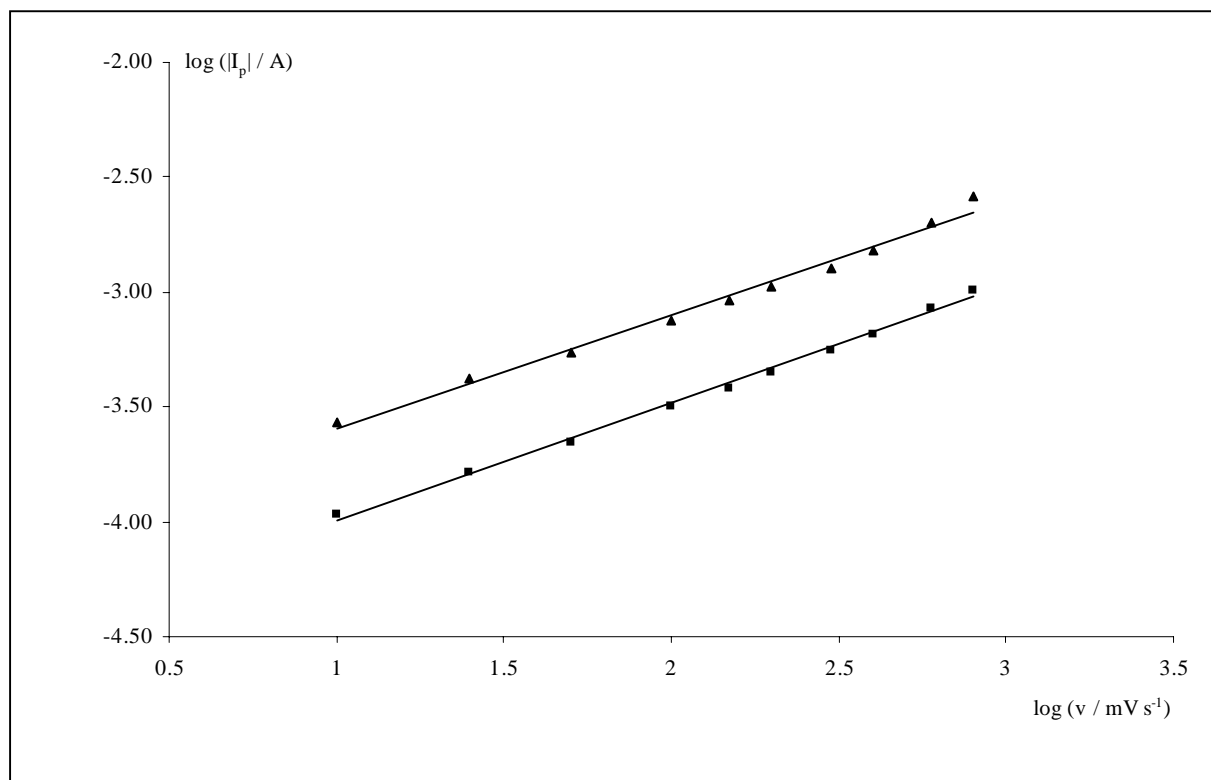


Figuur 6.4 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K, 1,5 massa% Ni_2O_3 , $E_s = 0,1$ V, $E_e = -0,9$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende frequenties, in Hz : (1) 10, (2) 20, (3) 50, (4) 100, (5) 200.

product van de reductiereactie zich afzet op het elektrodeoppervlak moet een gevoelige stijging in de oxidatiestroom waargenomen worden bij toenemende afzettijd. Figuur 6.5 toont vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen van -0,9 V tot 0,1 V vs. RE na een conditionering gedurende 10 en 20 s bij -0,9 V vs. RE. Een verdubbeling van de wachttijd bij -0,9V vs. RE levert toch een gelijke piekstroom op. Op basis van dit gegeven is opnieuw een proces waarbij het reactieproduct van de reductiereactie weg kan diffunderen van het elektrodeoppervlak meer plausibel. Ook in anodische polarisatiezin wordt een symmetrische piek bekomen. Onderzoek van de piekstroom in functie van de polarisatiesnelheid voor zowel de kathodische als anodische tak toont een lineaire afhankelijkheid van de vierkantswortel uit de polarisatiesnelheid aan. Uitzetten van de logaritme van de piekstroom versus de logaritme van de polarisatiesnelheid in figuur 6.6 geeft een lineair verband met een helling van 0,495 en 0,512 voor respectievelijk de reductie- en oxidatiereactie. Dit wijst erop dat beide reacties diffusiegeïmiteerd verlopen. Bovendien wordt door Noel en Vasu [209] bij anodisch oplossen van een metaalfilm op een elektrode een recht evenredig verband voorspeld tussen piekstroom en polarisatiesnelheid en niet de vierkantswortel ervan. Voorgaande analyse suggereert dat het metallisch nikkel gevormd tijdens de reductiereactie (6.2) aan de elektrode oplosbaar is in het vloeibare email. Deze hypothese wordt eveneens door Takahashi en Miura [183, 210] vooropgesteld. Bij de studie van de verschillende methoden om een glas te kleuren



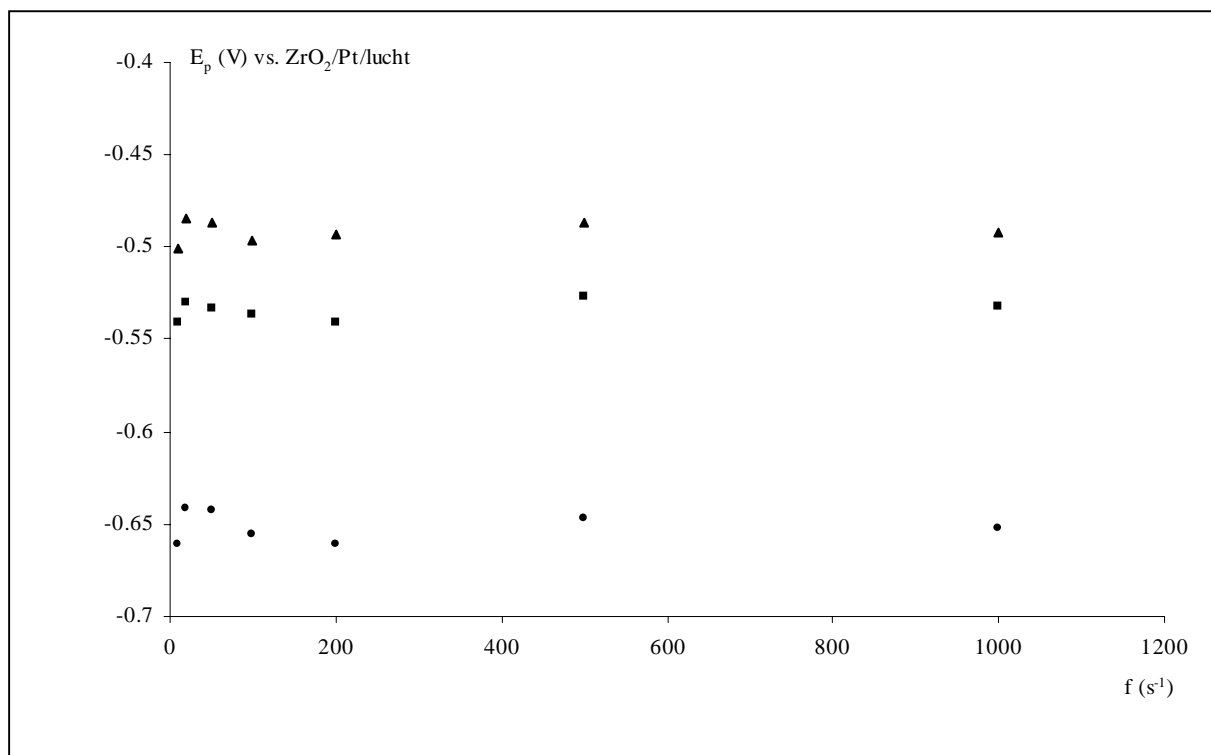
Figuur 6.5 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K, $f = 20\text{Hz}$, 0,5 massa% Ni_2O_3 , $E_s = -0,9\text{ V}$, $E_e = 0,1\text{ V}$, $\Delta E_p = 0,050\text{ V}$ na verschillende wachttijden bij -0,9 V, in s : (1) 10, (2) 20.



Figuur 6.6 Logaritme van de piekstroom versus de logaritme van de polarisatiesnelheid uit cyclische voltammetrie bij 1473 K, 1 massa% Ni₂O₃, reductiegolf (▲) en oxidatiegolf (■).

blijkt de atomaire toestand van enkele elementen in glas geen zeldzaamheid te zijn [34-36, 190]. Kleuring kan niet alleen via ionen maar ook via colloïden van de metallische vorm van een aantal elementen. Het bekendste voorbeeld is wellicht goudrobijn waarin colloïden van Au(0) voor een typische rode kleur zorgen. Ook koper en zilver worden in deze context vermeld. In de literatuur betreffende het onderzoek naar de hechting van email op staal [8, 11] wordt eveneens de vorming van metallisch nikkel in de smelt vooropgesteld, zie ook vergelijking (1.1) en (1.3) in hoofdstuk 1.

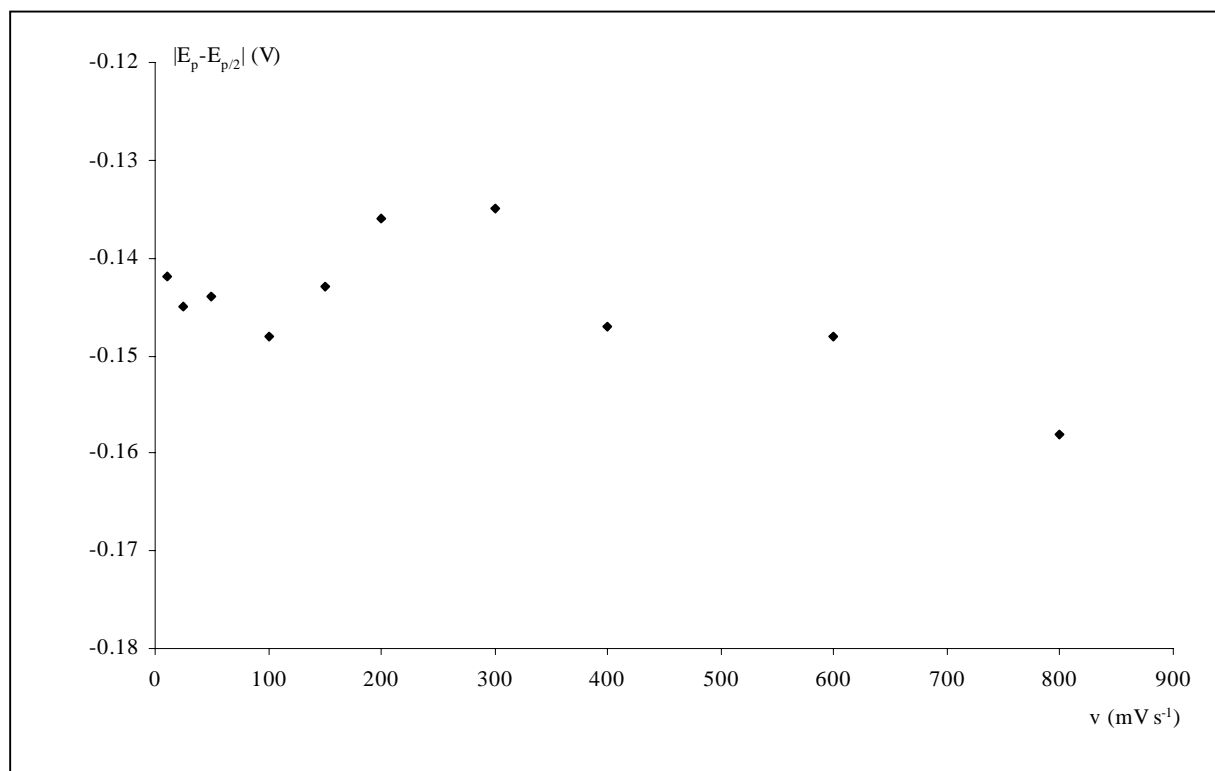
In het licht van de hierboven bereikte conclusie werd een analyse van de reversibiliteit uitgevoerd volgens de criteria die gelden voor beide redoxkoppelcomponenten oplosbaar in de smelt (zie hoofdstukdeel 2.1). De piekpotentiaal blijkt onafhankelijk van de frequentie van de vierkantsgolf of de polarisatiesnelheid in cyclische voltammetrie. Figuur 6.7 geeft de data weer voor vierkantsgolfvoltammetrie bij 1473, 1323 en 1173 K in een smelt met 0,25 massa% Ni₂O₃. De spreiding bedraagt bij de laagste temperatuur minder dan ± 10 mV. Voor cyclische voltammetrie wordt een gelijkaardig resultaat bekomen met een spreiding van ten hoogste ± 25 mV bij 1073 K. Voor beide technieken is de spreiding op de resultaten licht beter dan voor het ijzersysteem.



Figuur 6.7 Piekpotentiaal in functie van de frequentie van de vierkantsgolf in een smelt met 0,25 massa% Ni_2O_3 , bij drie temperaturen, in K : (▲) 1473, (■) 1323 en (●) 1173.

Het verschil tussen de piekpotentiaal en de potentiaal op halve piekhoogte is voor de reductiegolf van nikkel bij de onderzochte polarisatiesnelheden voorgesteld in figuur 6.8 voor een smelt met 0,5 massa% Ni_2O_3 bij 1473 K. Uit vergelijking (2.3) wordt bij deze temperatuur een theoretische waarde van $0,279\text{V}/n$ berekend. De experimentele resultaten tonen een gemiddelde waarde van $0,14 \pm 0,01$ V. Dit resultaat stemt bij goede benadering overeen met het theoretische verschil voor een twee-elektrontransfer, zoals verwacht op basis van reactie (6.2).

In tabel 6.1 zijn het verschil tussen de piekpotentialen en de verhoudingen tussen de piekstromen van de anodische en kathodische golven uit de cyclische voltammogrammen bij 1473, 1323 en 1173 K en in een smelt met 1,5 massa% Ni_2O_3 weergegeven voor twee polarisatiesnelheden. Voor het potentiaalverschil tussen de anodische en kathodische piek wordt de theoretische waarde volgens vergelijking (2.4) relatief dicht benaderd indien opnieuw een twee-elektrontransfer aangenomen wordt. De experimentele verhouding van de piekstromen wijkt enkel bij de laagste temperatuur meer dan 5 % van de theoretische verhouding één af. De criteria betreffende het verschil tussen de piekpotentialen en het



Figuur 6.8 Verschil tussen piekpotentiaal en potentiaal op halve piekhoogte in functie van de polarisatiesnelheid voor de reductiegolf in een smelt met 0,5 massa% Ni₂O₃ bij 1473 K.

verschil tussen piekpotentiaal en potentiaal op halve piekhoogte geven een indirecte aanwijzing voor een elektrodereactie met uitwisseling van twee elektronen.

Tabel 6.1 Piekpotentiaalverschil en piekstroomverhouding van de anodische en kathodische golven in smelt met 1,5 massa% Ni₂O₃.

T K	v mV s ⁻¹	E _{p,a} -E _{p,k} V	$\left \frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} \right $
1473	50	0,15	1,046
	100	0,16	0,982
1373	50	0,14	0,991
	100	0,13	0,973
1173	50	0,12	1,072
	100	0,13	1,097

De bekomen resultaten tonen dat aan de verschillende criteria voor een reversibele elektrodereactie ook voor het nikkel in de smelt bij temperaturen van 1000 tot 1500 K voldaan wordt. Dit laat toe om vergelijking (2.13), enkel geldig bij reversibele elektrontransfer, aan te wenden om een waarde voor het aantal uitgewisselde elektronen in de elektrodereactie te bepalen uit de piekbreedte op halve hoogte van de vierkantsgolfvoltammogrammen. In tabel 6.2 zijn deze piekbreedte en de daaruit berekende waarde voor n samengevat voor de

verschillende onderzochte concentraties. Voor de smelt met 1,5 massa% Ni_2O_3 zijn ook de piekbreedtes bij 1323 en 1173 K vermeld. Hieruit blijkt dat bij dalende temperatuur het aantal uitgewisselde elektronen apparent kleiner wordt dan twee en de afwijking toeneemt met afnemende temperatuur. Een mogelijke verklaring is de gestegen resistiviteit van de smelt. Voor de smelt met 1 massa% Ni_2O_3 is een waarde weergegeven afgeleid uit voltammogrammen na polarisatie van -0,9 naar 0,1 V vs. RE, analoog aan de metingen in figuur 6.5. Zoals verwacht levert ook deze analyse een waarde van twee uitgewisselde elektronen op. Het elektrodeproces is immers het inverse van dit bij de andere vermelde resultaten. De analyse van de piekbreedte ondersteunt volledig de hypothese van reactie (6.2) als elektrode reactie.

Tabel 6.2 Piekbreedte op halve hoogte en daaruit berekend aantal uitgewisselde elektronen volgens vergelijking (2.13).

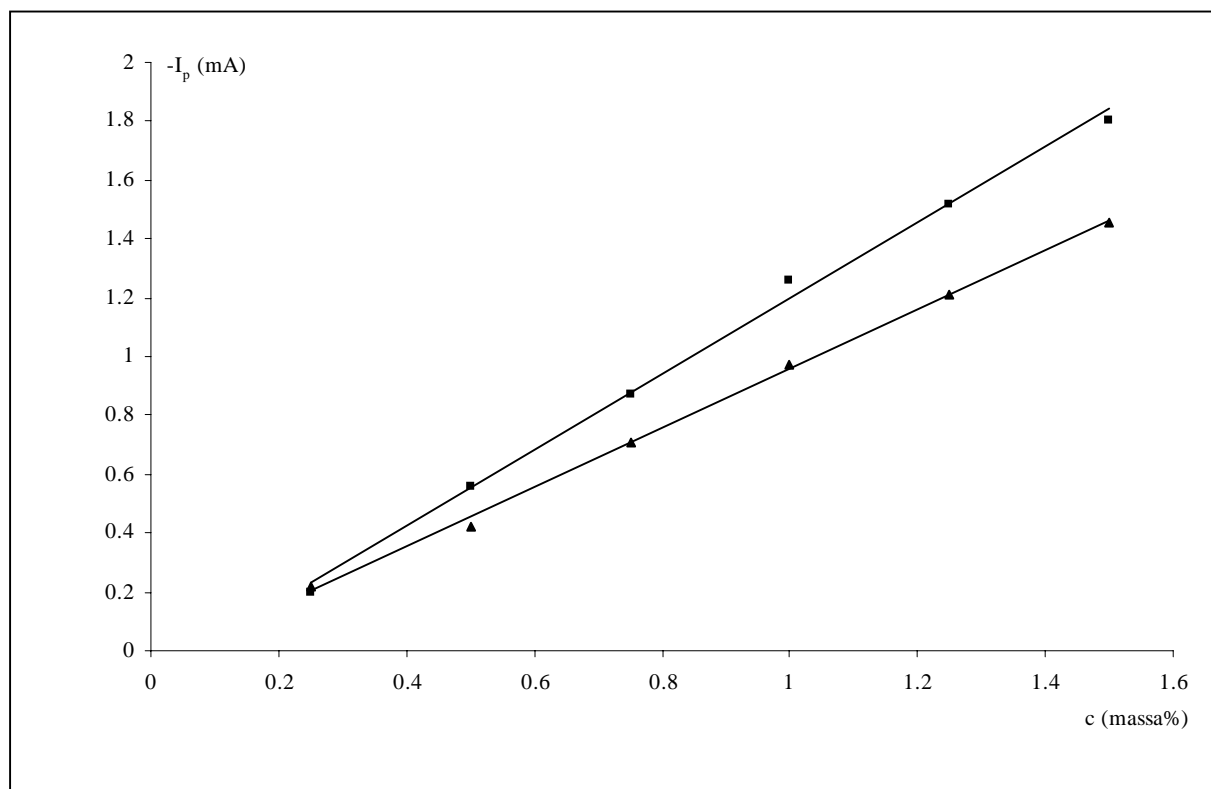
c massa%	T K	E_s V vs. RE	W V	n
0,25	1473	0,1	0,23	1,94
0,5	1473	0,1	0,22	2,02
1	1473	0,1	0,23	1,96
	1473	-0,9	0,22	2,03
1,5	1473	0,1	0,22	2,09
	1323	0,1	0,24	1,84
	1173	0,1	0,26	1,72

6.3 Kwantitatieve analyse

6.3.1 Non-steady-state methoden

Het lineaire verband in figuur 6.6 evenals het analoge resultaat voor vierkantsgolf-voltammetrie wijzen op een reactie die massatransportgecontroleerd, meer bepaald diffusiegecontroleerd, verloopt. Massatransportgelimiteerde stromen vormen een gunstige basis voor de ontwikkeling van een solide kwantitatieve analyse methode. De genoemde lineariteit houdt tevens in dat vergelijkingen (2.1) en (2.12) geldig zijn. Volgens deze vergelijkingen bestaat er ook tussen de piekstroom en de concentratie van het elektroactief bestanddeel in oplossing een lineair verband. De invloed van experimentele variabelen op dit verband werd onderzocht met de bedoeling om de meest gunstige waarden ervan te achterhalen en een calibratiecurve op te stellen.

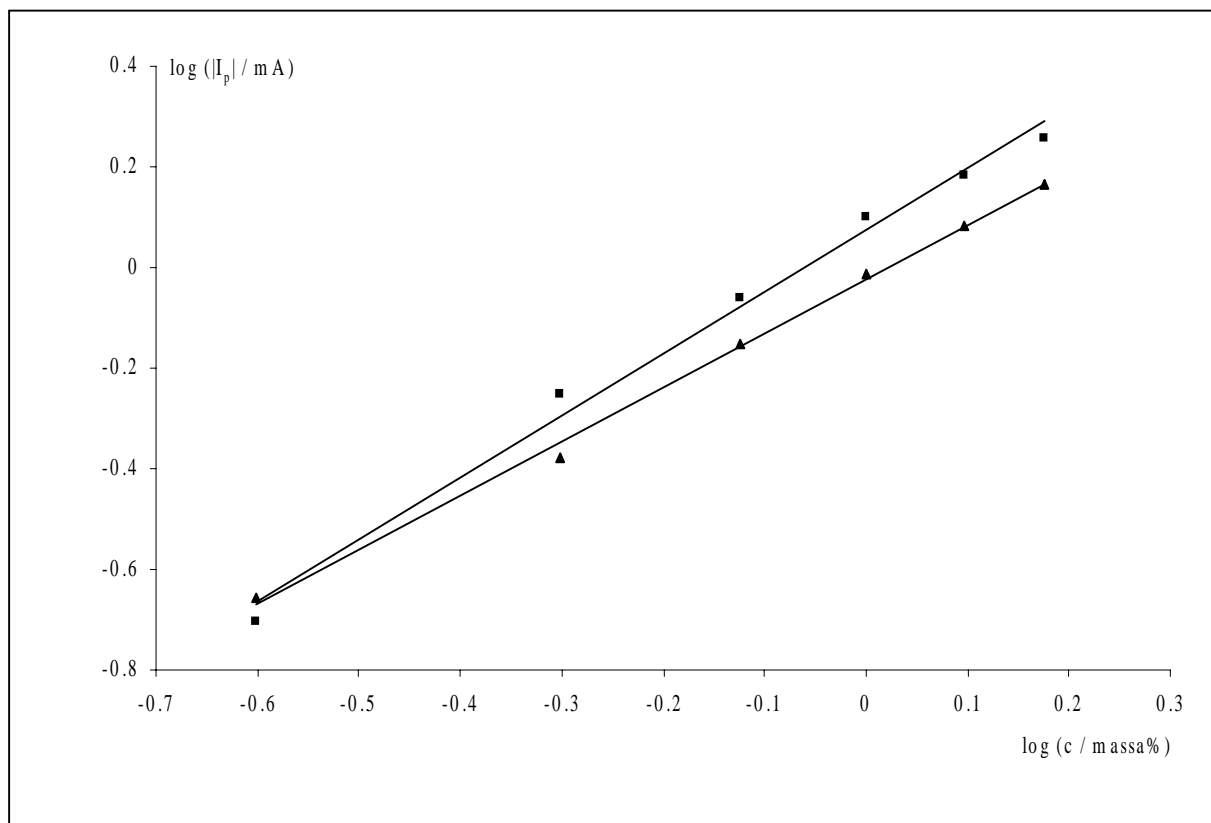
In een eerste fase diende de optimale polarisatiesnelheid en frequentie achterhaald te worden respectievelijk voor cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie. Dit hield een compromis in tussen de hogere gevoeligheid en de lagere detectielimiet. Net zoals bij het polyvalent ijzer blijkt een frequentie van 20 Hz en een polarisatiesnelheid van 200 mV s^{-1} meest geschikt. Smelten met 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25 en 1,5 massa% Ni_2O_3 werden bestudeerd in een temperatuurgebied van 1000 tot 1500 K met het oog op het opstellen van calibratiecurven. Een eerste ruwe analyse van de data voor vierkantsgolfvoltammetrie, weergegeven in figuur 6.1, leidde niet tot een lineair verband tussen piekstroom en Ni(II)-concentratie. In figuur 6.1 kan opgemerkt worden dat de achtergrondstroom bij ongeveer -0,05 V vs. RE niet dezelfde is voor elke concentratie en dat een klein signaal in de basissmelt aanwezig is bij de potentiaal van de nikkelpiek. De netto stroomsignalen gecorrigeerd voor beide achtergrondsignalen zijn uitgezet in functie van de concentratie in figuur 6.9. Een analoge procedure werd gevolgd voor de cyclische voltammogrammen. De resultaten zijn eveneens in figuur 6.9 voorgesteld. Met beide technieken wordt een lineair verband over het onderzochte concentratie-interval bekomen, ook voor de andere bestudeerde temperaturen. Vierkantsgolfvoltammetrie haalt een gevoeligheid van $1,30 \pm 0,05 \text{ mA massa}^{-1}$ die merkbaar hoger ligt dan deze voor cyclische voltammetrie, waarvoor de gevoeligheid $1,00 \pm 0,05 \text{ mA massa}^{-1}$ bedraagt. Uitzetten van de



Figuur 6.9 Verband tussen piekstroom en concentratie aan Ni_2O_3 bij 1473 K bekomen via (■) vierkantsgolfvoltammetrie, $f = 20 \text{ Hz}$ en (▲) cyclische voltammetrie, $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

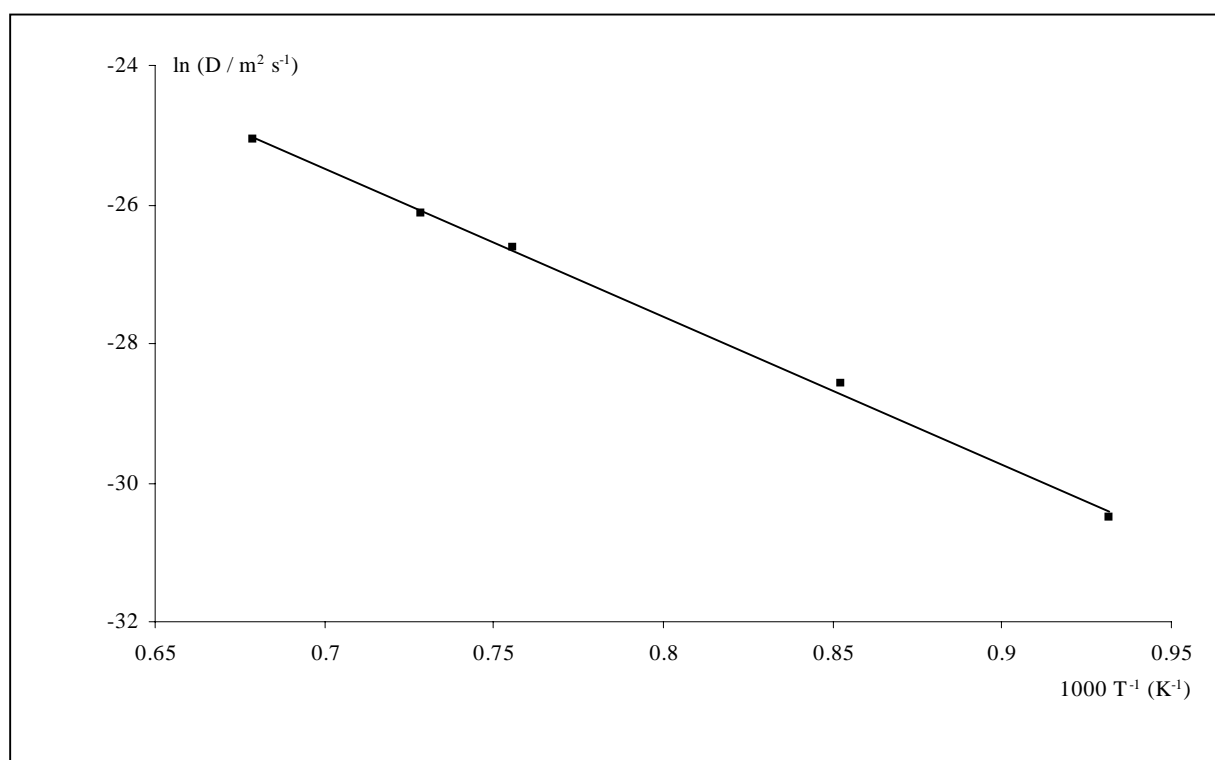
logaritme van de piekstroom in functie van de logaritme van de concentratie in figuur 6.10 levert een helling van 0,82 en 1,08 respectievelijk voor cyclische en vierkantsgolfvoltageammetrie. De gevoelige afwijking van de theoretische waarde één, overeenkomstig vergelijking (2.1), voor cyclische voltammetrie wordt meer dan waarschijnlijk veroorzaakt door de lage resolutie en daaruit volgend de minder nauwkeurige bepaling van de piekstroom, zeker bij de laagste concentraties en lagere temperaturen. De detectielimiet voor cyclische voltammetrie bedraagt $0,18 \pm 0,01$ massa%. Dit is veel hoger dan voor vierkantsgolfvoltageammetrie waarmee een detectielimiet van $0,07 \pm 0,01$ massa% gehaald wordt. Bij de laagste onderzochte temperatuur, namelijk 1073 K, levert enkel vierkantsgolfvoltageammetrie nog betekenisvolle resultaten op. De gevoeligheid is dan gedaald tot $0,41 \pm 0,05$ mA massa%⁻¹ en de detectielimiet gestegen tot $0,13 \pm 0,01$ massa%. Noch voor de detectielimiet noch voor de gevoeligheid worden referentiewaarden in de literatuur gerapporteerd.

Het lineaire verband tussen piekstroom en concentratie aan Ni(II) in figuur 6.9 laat toe uit de helling van de rechte, bekomen via regressieanalyse, de diffusiecoëfficiënt voor Ni(II) te be-



Figuur 6.10 Verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de concentratie aan Ni₂O₃ bij 1473 K bekomen via (■) vierkantsgolfvoltageammetrie, $f = 20$ Hz en (▲) cyclische voltammetrie, $v = 200$ mV s⁻¹.

rekenen. Door de performantie van vierkantsgolfvoltammetrie en de betere benadering van de theoretisch verwachte helling bij uitzetten van de logaritmen in figuur 6.10 is het aangewezen voor dit doel de data van vierkantsgolfvoltammetrie aan te wenden. Bij 1473 K wordt een diffusiecoëfficiënt voor Ni(II) berekend van $1,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De waarde is van dezelfde grootteorde als deze gevonden voor Fe(III) in hoofdstukdeel 5.2.3 maar ligt lager. Ook in de literatuur zijn de diffusiecoëfficiënten voor Ni(II) voor verschillende glassamenstellingen telkens kleiner dan deze voor Fe(III) [92, 93, 97]. De temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt is weergegeven in figuur 6.11. Het lineair verband tussen de natuurlijke logaritme van de diffusiecoëfficiënt en de inverse van de temperatuur duidt op een Arrhenius-verband. Uit de helling volgt een activeringsenergie voor het diffusieproces van 177 kJ mol^{-1} . Dit is in goede overeenstemming met de in de literatuur gerapporteerde waarde van 179 kJ mol^{-1} in een borosilicaatglas [172].

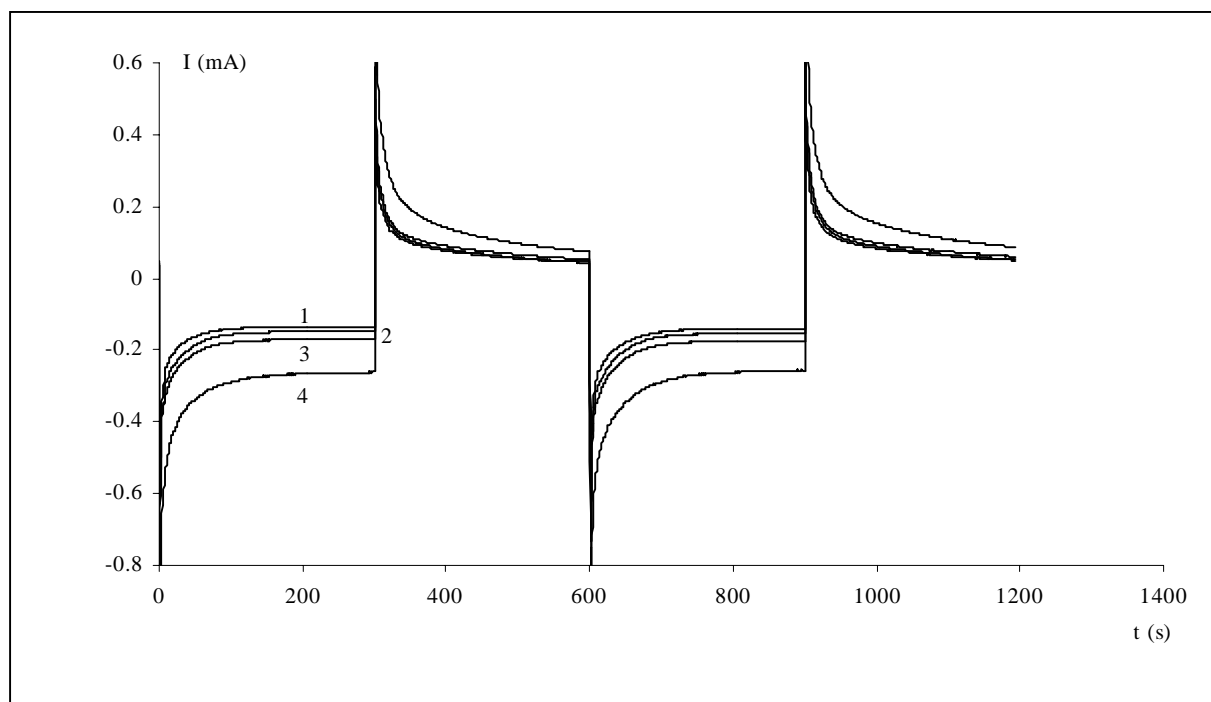


Figuur 6.11 Temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt voor Ni(II).

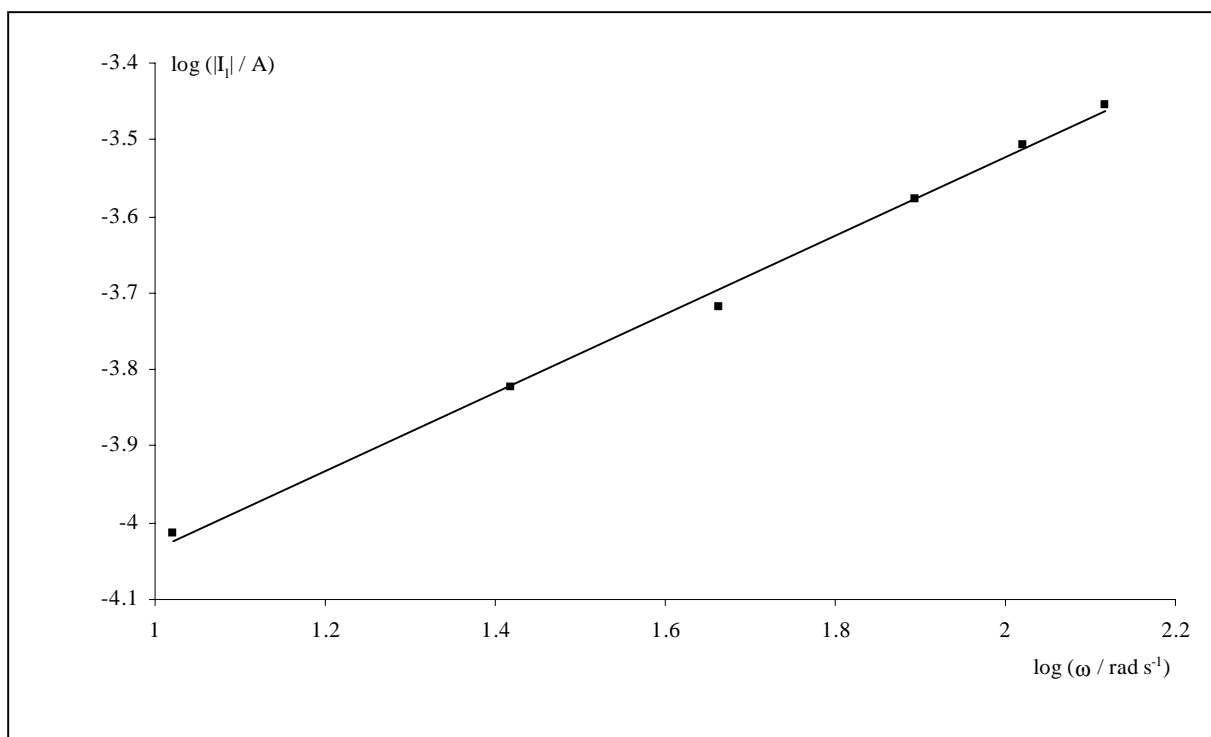
6.3.2 Steady-state techniek

In de voorgaande hoofdstukdelen werd het nikkelstelsel met behulp van non-steady-state technieken gekarakteriseerd. Hier zal nagegaan worden of bij de bepaling van nikkel ook de nieuwe, alternatieve elektrodeconfiguratie voor glassmelten, namelijk de roterende schijfelektrode, bruikbaar is. Uit hoofdstuk 5 is reeds gebleken dat chronoamperometrie gecombineerd met een potentiaalstap aanleiding geeft tot tijdonafhankelijke stromen en dat tijdens een experiment met lineaire of triangulaire potentiaalvariatie bij geen enkele polarisatiesnelheid een steady-state bereikt wordt. Bij de studie van nikkel wordt eveneens vastgesteld dat lineaire en triangulaire potentiaalvariatie geen geschikte methoden zijn voor combinatie met de roterende schijfelektrode in gesmolten glasmilieu. Dit is geen onlogisch resultaat in het licht van de argumenten besproken in hoofdstukdeel 5.3. Het basisemal, het temperatuurinterval en de technische kenmerken van de configuratie blijven immers gelijk.

Om voor nikkel een stabiele tijdonafhankelijke stroom te bekomen, dienen de chronoamperometrische experimenten met potentiaalstap verfijnd te worden. Het experiment uit figuur 5.22 waarbij de verschillende rotatiesnelheden doorlopen worden tijdens één opname leverde voor het nikkelstelsel geen consistent resultaat op. Bij opnames die langer duurden dan 400 s begon het stroomsignaal te fluctueren en was het niet meer interpreteerbaar. Een mogelijke reden is dat bij deze langere reductietijden zich toch Ni(0) afzet op het elektrodeoppervlak en eventueel legeert met het platina van de werkelektrode bij temperaturen van 1000 tot 1500 K, waardoor het signaal instabiel wordt. Om de roterende schijfelektrode toch te kunnen aanwenden voor de bepaling van nikkel werden twee potentiaalstappen aangelegd tijdens het chronoamperometrisch experiment. Gedurende de eerste 300 s wordt een potentiaal van -0,75 V vs. RE aangelegd, de volgende 300 s een potentiaal van -0,1 V vs. RE. Bij deze laatste stap wordt het Ni(0), indien tijdens de eerste stap gevormd, terug geoxideerd tot Ni(II). Deze zogenaamde reinigingsstap wordt frequent toegepast bij amperometrische sensoren [211]. In figuur 6.12 zijn chronoamperometrische experimenten weergegeven waarbij de potentiaalcyclus, bestaande uit de twee besproken potentiaalstappen, tweemaal doorlopen wordt bij dezelfde rotatiesnelheid in een smelt met 1 massa% Ni₂O₃ bij 1473 K. De curven voor vier rotatiesnelheden zijn voorgesteld. Uit deze figuur is duidelijk dat nu wel een stabiele limietstroom bereikt wordt. De afhankelijkheid van de rotatiesnelheid van deze limietstroom wordt verder onderzocht in figuur 6.13, waar de

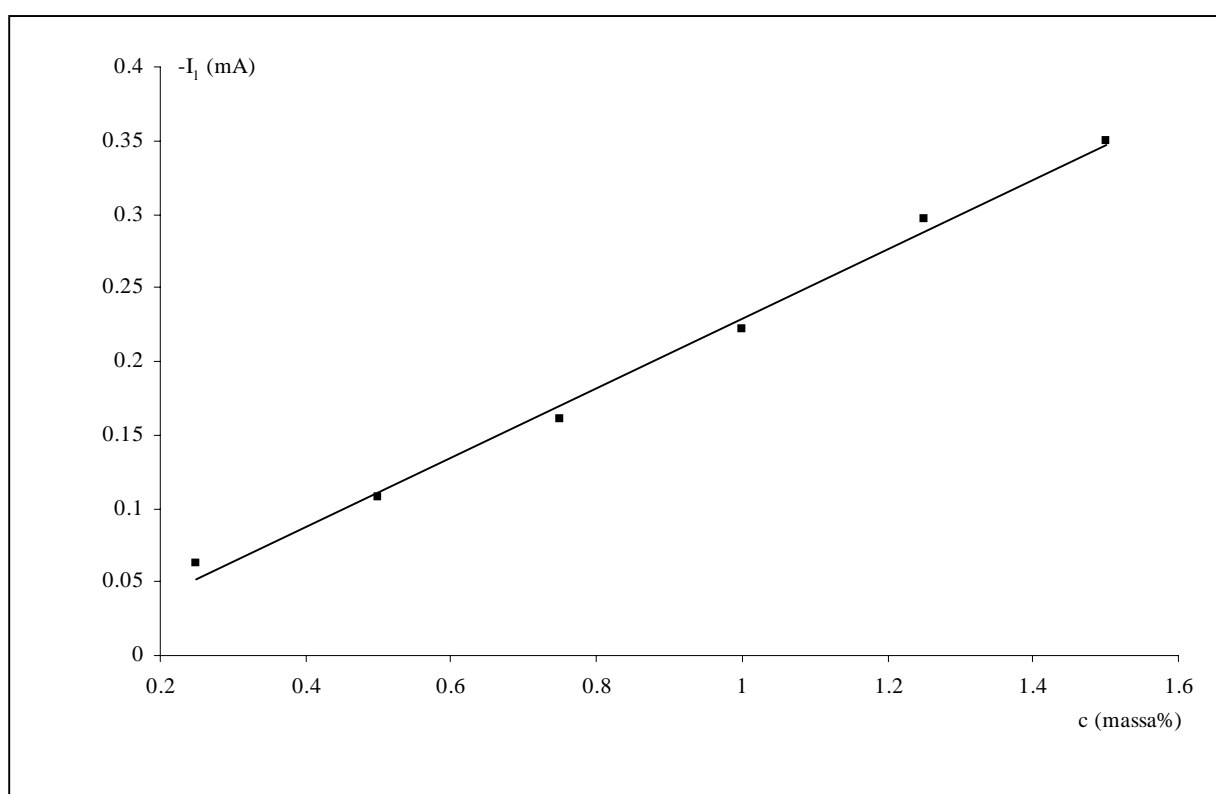


Figuur 6.12 Chronoamperometrisch experiment met dubbele potentiaalstap aan een roterende schijfelektrode, $-0,75$ V vs. RE aangelegd van 0 tot 300 s en van 600 tot 900 s en $-0,1$ V vs. RE aangelegd van 300 tot 600 s en van 900 tot 1200 s, 1473 K, 1 massa% Ni_2O_3 , bij verschillende rotatiesnelheden, in rpm : (1) 100, (2) 250, (3) 400, (4) 750.



Figuur 6.13 Verband tussen de logaritme van de limietstroom aan een roterende schijfelektrode en de logaritme van de rotatiesnelheid bij 1473 K in een smelt met 1 massa% Ni_2O_3 .

de logaritme van de limietstroom versus de logaritme van de rotatiesnelheid uitgezet is. Een helling van 0,51 na regressieanalyse toont aan dat ook voor nikkel de vergelijking van Levich geldig is. Voor het opstellen van de calibratiecurve werden chronoamperometrische experimenten uitgevoerd zoals voorgesteld in figuur 6.12 in smelten met 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, en 1,5 massa% Ni_2O_3 . In figuur 6.14 is de limietstroom in functie van de concentratie weergegeven bij een rotatiesnelheid van 750 rpm en 1473 K. Een lineair verband wordt bekomen over het bestudeerde concentratie-interval. Logaritmisch uitzetten van limietstroom en concentratie levert eveneens een lineair verband. De helling bedraagt dan 0,98, een goede benadering van de theoretisch verwachte waarde op basis van de vergelijking van Levich. Met de roterende schijfelektrode wordt voor nikkel een gevoeligheid van $0,30 \pm 0,01 \text{ mA massa}^{-1}$ bereikt en bedraagt de detectielimiet $0,09 \pm 0,01 \text{ massa}\%$. Een rotatiesnelheid van 750 rpm blijkt optimaal te zijn zowel wat de gevoeligheid als de detectielimiet betreft. De laagste temperatuur waarbij de roterende schijfelektrode aangewend kan worden is 1273 K. Ook bij deze temperatuur levert een elektroderotatiesnelheid van 750 rpm het beste resultaat op.



Figuur 6.14 Verband tussen de limietstroom aan een roterende schijfelektrode en concentratie aan Ni_2O_3 bij 1473 K, 750 rpm en -0,75 V vs. RE.

De geldigheid van de vergelijking van Levich laat toe de diffusiecoëfficiënt voor Ni(II) te bepalen met behulp van de roterende schijfelektrode. In tegenstelling met het ijzersysteem is de analytische concentratie nu wel gelijk aan de actuele concentratie Ni(II) in de smelt. Er zijn geen andere valenties dan Ni(II) in de smelt gevormd tijdens het insmelten zoals nagegaan werd in hoofdstukdeel 6.2. Uit de helling van de calibratiecurve in figuur 6.14 wordt aldus een diffusiecoëfficiënt voor Ni(II) berekend van $2,97 \cdot 10^{-12} \pm 0,30 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bij 1473 K. Deze waarde ligt ongeveer vier keer lager dan de waarde bekomen via vierkantsgolf-voltammetrie. De waarden in de literatuur voor $D_{\text{Ni(II)}}$ variëren van waarden hoger dan deze resulterend uit de vierkantsgolfvoltammetrische experimenten tot lager dan deze bekomen met de roterende schijfelektrode naargelang de samenstelling van het onderzochte glas. De literatuur laat dus niet toe uit te maken welke methode meest betrouwbaar zou zijn. Factoren die mogelijk een rol spelen in de verklaring voor de afwijking tussen beide methoden kunnen o.a. gevonden worden in de benadering die toegepast wordt bij vierkantsgolfvoltammetrie. Hoewel dit niet onmiddellijk blijkt uit de vierkantsvoltammo-grammen en de uitgevoerde analyse, is het niet ondenkbaar dat het gevormde Ni(0) toch afzet op de elektrode of het systeem quasi-reversibel is en alternatieve vergelijkingen geldig zijn. De piekverbreding als gevolg van de werkt temperatuur kan ook in de vierkantsgolfvoltammogrammen effecten camoufleren net zoals dat het geval is voor cyclische voltammetrie. In de analyse van de resultaten bekomen met de roterende schijfelektrode dient anderzijds de kinematische viscositeit benaderd te worden gezien de dichtheid van de aangewende smelt in functie van de temperatuur niet gekend is. Hier wordt voor de kinematische viscositeit een waarde aangenomen van $52,72 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dit is de beste schatting op basis van de uitzettingscoëfficiënten van het email. Vergelijking met gerapporteerde dichtheden bij 1473 K [35-36] toont dat dit zeker een aannemelijke waarde is en niet volledig de afwijking van een grootteorde verklaart. Meer onderzoek is noodzakelijk om het verschil in de waarden voor de diffusiecoëfficiënt bekomen via vierkantsgolf-voltammetrie en met de roterende schijfelektrode te begrijpen.

6.4 Besluit

Het elektrochemisch gedrag van nikkel in een glassmelt werd geanalyseerd bij concentraties van 0,25 tot 1,5 massa% Ni_2O_3 in het temperatuurinterval van 1000 tot 1500 K. In een eerste deel van het onderzoek werden cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie aangewend om de elektrodereacties te karakteriseren. In de voltammogrammen wordt één reductiegolf

($E_{1/2} = -0,42$ V vs. RE) en corresponderende oxidatiegolf voor nikkel gedetecteerd. Uit literatuurstudie en diverse elektrochemische en niet-elektrochemische experimenten in dit werk blijkt nikkel na insmelten als Ni(II) in de smelt voor te liggen. De piekbreedte op halve hoogte van de vierkantsgolfvoltammogrammen en de reversibiliteitscriteria voor de cyclische voltammogrammen geven aan dat twee elektronen uitgewisseld worden tijdens de elektrodereacties. Met deze gegevens kan besloten worden dat de elektrochemische reacties afkomstig zijn van het redoxkoppel Ni(II)/Ni(0). De cyclische en vierkantsgolfvoltammogrammen vertonen niet de typische kenmerken voor een elektrodereactie waarbij een fase op de werkelektrode wordt afgezet. Enkel bij langere reductietijden tijdens experimenten met de roterende schijfelektrode worden hiervoor indicaties gevonden. Uit literatuur [34-36] blijkt dat de metallische vorm van verschillende elementen in opgeloste vorm kan voorkomen in een glassmelt.

De kwantitatieve analyse met behulp van cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie geeft aanleiding tot een lineair verband tussen piekstroom en concentratie aan nikkel in de smelt over het onderzochte concentratie-interval. Vierkantsgolfvoltammetrie heeft een aanzienlijk betere gevoeligheid en detectielimiet voor de bepaling van nikkel. Bij de laagste bestudeerde temperatuur worden cyclische voltammogrammen nog moeilijk analyseerbaar, hoofdzakelijk als gevolg van de gestegen resistiviteit van de smelt. Voor vierkantsgolfvoltammogrammen is dit geen probleem. Om deze reden wordt voor de bepaling van de diffusiecoëfficiënt van Ni(II) gebruik gemaakt van vierkantsgolfvoltammetrie. Voor de variatie van de diffusiecoëfficiënt in functie van de temperatuur kon een Arrhenius-type verband vooropgesteld worden. Dit laat toe om voor het diffusieproces van Ni(II) een activeringsenergie te berekenen.

In een tweede deel van de kwantitatieve analyse wordt de nieuwe elektrodeconfiguratie voor glassmelten, namelijk de roterende schijfelektrode, uitgetest. Om een stabiel signaal te bekomen gedurende langere meetperioden bij de chronoamperometrische experimenten dient een tweede potentiaalstap ingevoerd te worden. Een mogelijke verklaring is dat Ni(0) zich bij hogere concentraties van Ni(II) of langere reductietijden toch afzet op of legeert met de platinawerkelektrode. Tijdens deze tweede potentiaalstap wordt het eventueel afgezette Ni(0) terug geoxideerd. Zowel het verband tussen de limietstroom en de rotatiesnelheid als tussen de limietstroom en de concentratie tonen de geldigheid van de vergelijking van Levich aan. Over het volledige concentratiegebied blijft het lineair verband tussen limietstroom en concentratie geldig. De gevoeligheid ligt lager dan deze voor vierkantsgolfvoltammetrie. De

detectielimiet is vergelijkbaar. Met deze techniek wordt een diffusiecoëfficiënt voor Ni(II) berekend die ongeveer vier keer lager ligt dan deze afgeleid uit de vierkantsgolf-voltammogrammen. Om dit verschil volledig te verklaren is verder onderzoek noodzakelijk. Met de roterende schijfelektrode kan nikkel in een glassmelt bepaald worden. Deze techniek schept nieuwe perspectieven voor de continue bepaling van nikkel in glassmelten.

Hoofdstuk 7

Voltammetrisch gedrag van kobalt

7.1 Inleiding

Het polyvalent element kobalt wordt gebruikt voor sterk uiteenlopende doeleinden in de glas- en emailleerindustrie. In de eerste plaats toont kobaltoxide zich als een krachtige kleurstof in glas. Het “kobaltblauw” is goed gekend en frequent aangewend voor dagdagelijkse toepassingen zoals b.v. containerglas. Voor deze laatste toepassingen komt kobalt op de derde plaats na ijzer in amberglas en chroom in groenkleurig glas. In het emailleerproces [8, 28] neemt het polyvalente kobalt een speciale plaats in daar het een kritische rol speelt tijdens de hechttingsreacties van email op staal. Kobaltoxide wordt net als nikkeloxide tot de hechttoxiden gerekend. Gedurende het hechttingsproces [27] zorgt een zekere hoeveelheid kobalt voor een duurzame en hoge kwaliteitsbinding tussen de glasfase en de staalplaat. Naargelang de beoogde toepassing wordt kobaltoxide aangewend in concentraties van 0,5 tot 2 massa%.

In de literatuur wordt kobalt aanwezig in een vaste glasfase grondig bestudeerd voor zeer verschillende glassamenstellingen met behulp van spectroscopische technieken [36, 190, 202, 208, 212-214]. Deze studies richten zich vooral op de coördinatie en oxidatietoestand van het kobalt en de corresponderende kleur van het glas. In deze zin is het element meer complex

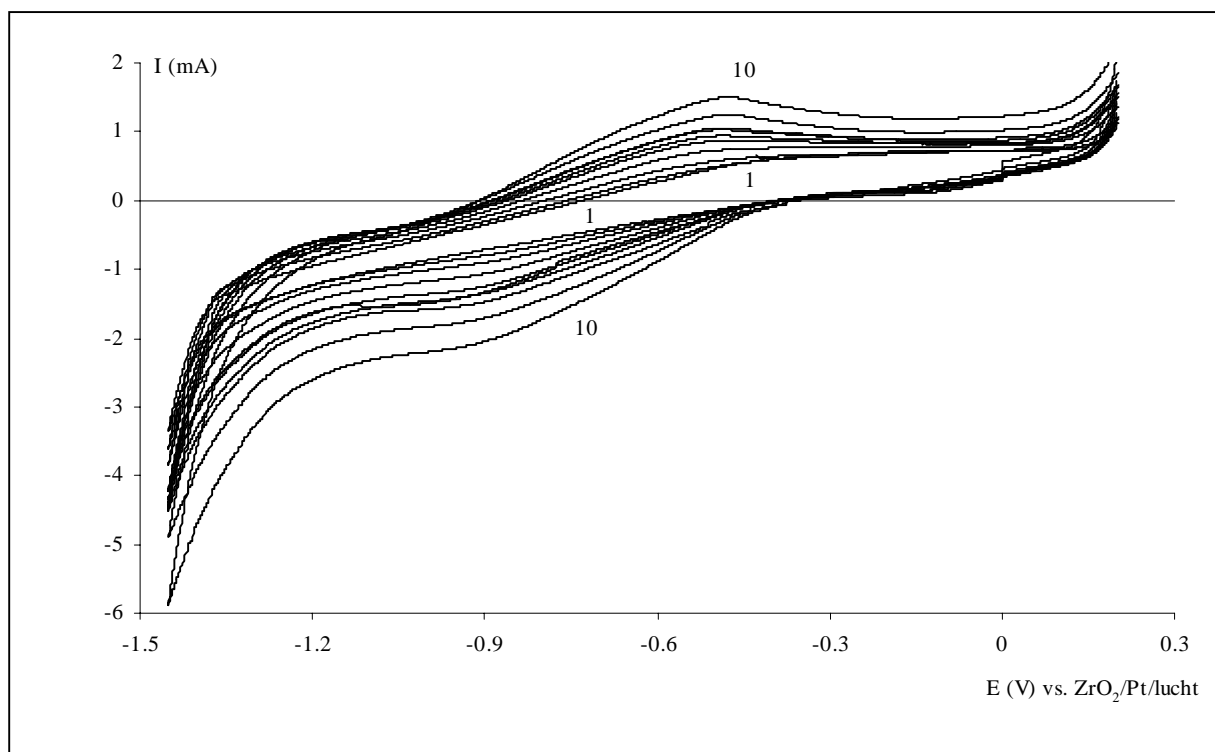
dan nikkel omdat naast een viertallige en zestallige coördinatie voor tweewaardig kobalt die het glas respectievelijk blauw en roos kleuren, ook driewaardig kobalt in een viertallige coördinatie voorkomt dat het glas groen kleurt. De coördinatie van kobalt wordt minder gemakkelijk dan deze van nikkel beïnvloed door de samenstelling van het glas. Voor het onderzoek van het polyvalente kobalt in gesmolten glasmilieu zijn elektrochemische technieken meest aangewezen en relatief eenvoudig toegankelijk. Ondanks het groot aantal toepassingen is het aantal studies [92, 93, 172, 215] van kobalt in glassmelten vrij beperkt. In de gerapporteerde studies worden vrijwel uitsluitend thermodynamische en transportdata afgeleid en wordt weinig of geen aandacht besteed aan de elektroanalytische aspecten, een noodzakelijke basis voor het ontwikkelen van een kwantitatieve analysemethode.

Algemeen worden in de glasliteratuur naast de metallische vorm twee oxidatietoestanden gerapporteerd voor kobalt, namelijk Co(III) en Co(II) [36, 51, 92, 208, 215]. In vast en gesmolten glas is hoofdzakelijk Co(II) aanwezig en alleen onder extreme voorwaarden, b.v. zeer hoog alkaligehalte, is het mogelijk Co(III) als belangrijkste oxidatietoestand te bekomen. Dietzel en Coenen [214] vinden dat als 0,1 massa% CoO aan een 50/50 Na₂O–SiO₂ smelt toegevoegd wordt 1,7 % van het kobalt voorkomt als Co(III) bij 1173K. In alkaliboraatglas wordt door Lee en Brückner [213] een vergelijkbaar resultaat bekomen. In voorliggend werk werden indicaties gevonden voor de vorming van een derde oxidatietoestand, Co(I), aan het elektrodeoppervlak. Hoewel de aanwezigheid van Co(I) tot nu toe niet beschreven wordt in een glasmatrix, is het een gekende oxidatietoestand van kobalt in andere systemen. Co(I) wordt teruggevonden in levende organismen als actieve component in myoglobine en hemoglobine [216]. Daarnaast is het ook aanwezig in vitamine B12 [217-218]. Co(I) wordt ook gedetecteerd en gebruikt als elektrokatalysator in metaalfalocyanines [219-221] en metaalporfyrines [222]. In de meeste van deze systemen gedraagt het Co(II)/Co(I) redoxkoppel zich reversibel.

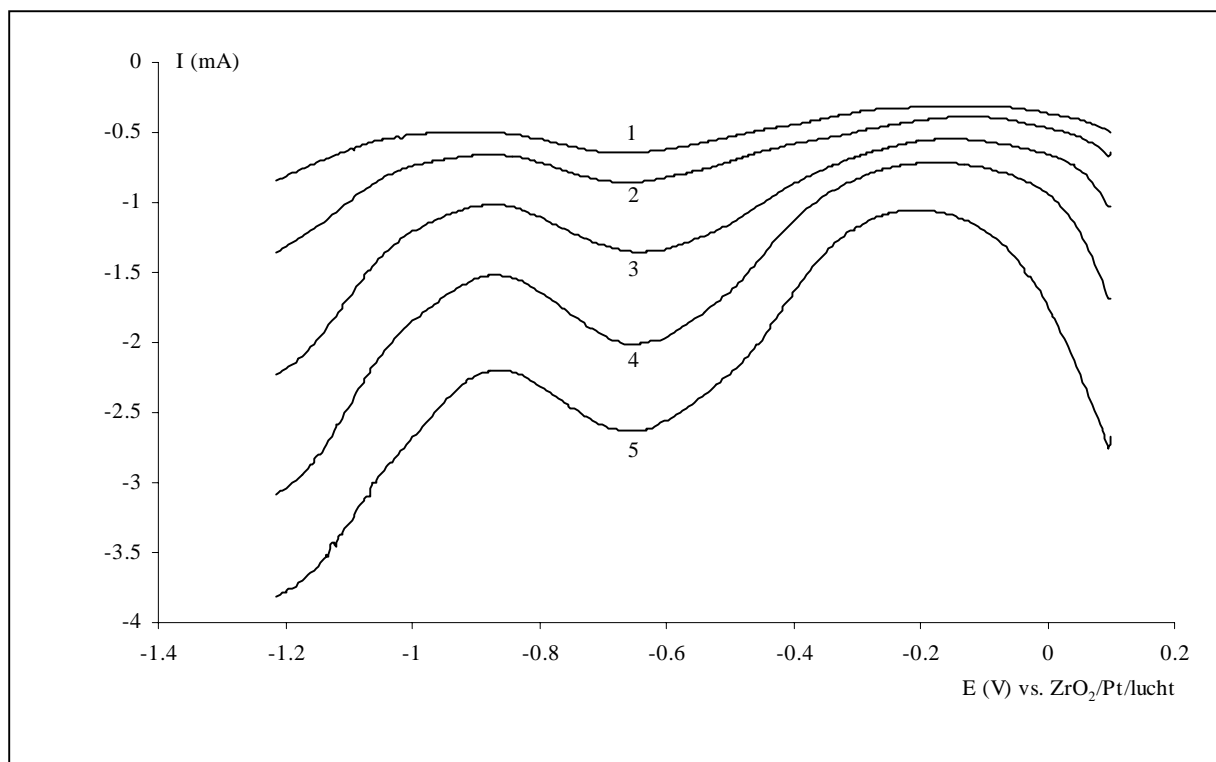
Na de identificatie van de elektrodereacties voor kobalt en onderzoek van het voltammetrisch gedrag zal gezocht worden naar een kwantitatieve bepalingmethode voor het element. Verschillende mogelijkheden zullen vergeleken worden. De diffusiecoëfficiënten voor Co(II) en Co(I) worden afgeleid en de temperatuurafhankelijkheid voor eerstgenoemde besproken.

7.2 Voltammetrisch gedrag

In figuur 7.1 zijn cyclische voltammogrammen bekomen aan de platinawerkelektrode in een smelt met 1,5 massa% Co_3O_4 bij 1473 K afgebeeld voor een tiental polarisatiesnelheden. Eén reductiegolf en één oxidatiepiek worden gedetecteerd. De reductiegolf met $E_{1/2} = -0,66$ V en de oxidatiepiek bij $E_p = -0,48$ V vs. RE worden veroorzaakt door respectievelijk reductie- en oxidatiereacties afkomstig van het toegevoegde kobalt. In figuur 7.2 zijn vierkantsgolf-voltammogrammen gemeten voor verschillende frequenties in een smelt met 0,5 massa% Co_3O_4 bij 1473 K weergegeven. Het kobaltsysteem geeft aanleiding tot één symmetrische reductiepiek met $E_p = -0,65$ V vs. RE. Het kan vooropgesteld worden dat de belangrijkste vorm van kobalt in deze smelt Co(II) is. De fractie Co(III) toegevoegd bij bereiden van een smelt met Co_3O_4 zal tijdens de insmeltprocedure zelf nagenoeg volledig omgezet worden tot Co(II). Een eerste indicatie is de diepblauwe kleur van het vaste glas, typisch voor Co(II) in een glasmatrix [36]. Een tweede indicatie vormt de aanzienlijke gasontwikkeling bij additie van Co_3O_4 aan het basisemal. Daar deze gasontwikkeling ook voorkomt bij Ni_2O_3 en niet bij Fe_2O_3 , is het aannemelijk te besluiten dat dit zuurstofvorming is te wijten aan oxidatie van O^{2-} .



Figuur 7.1 Cyclische voltammogrammen opgenomen bij 1473 K, 1,5 massa% Co_3O_4 toegevoegd, $E_s = 0$ V, $E_{\lambda,1} = -1,45$ V, $E_{\lambda,2} = 0,2$ V en verschillende polarisatiesnelheden, in mV s^{-1} : (1) 10, (2) 25, (3) 50, (4) 100, (5) 150, (6) 200, (7) 300, (8) 400, (9) 600, (10) 800.



Figuur 7.2 Vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen bij 1473 K, 0,5 massa% Co_3O_4 toegevoegd, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,2$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende frequenties, in Hz : (1) 10, (2) 20, (3) 50, (4) 100, (5) 200.

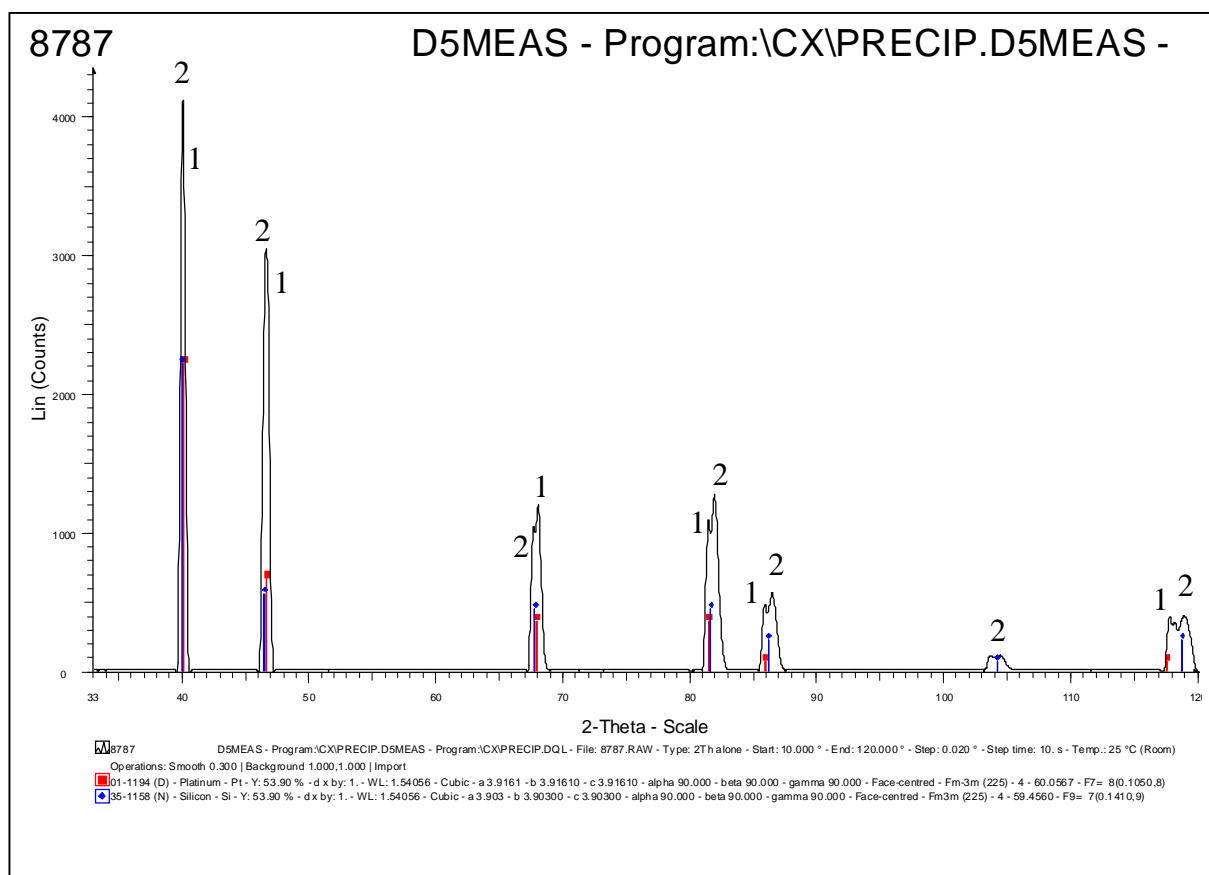
van het glasnetwerk, terwijl simultaan Co(III) gereduceerd wordt tot Co(II) , zoals weergegeven in reactie (4.3). In de literatuur is beschreven dat Co(III) kan voorkomen in smelten met een alkalioxidegehalte van 50 tot 70 massa% [213-214]. Bij een smelt met 50 massa% alkalioxide bevindt hooguit 1,7 massa% van het kobalt zich in de vorm van Co(III) . Het basisemail in dit werk bevat ongeveer 19 massa% alkalioxiden (zie tabel 4.1). Op basis van bovenstaande gegevens kan aangenomen worden dat de hoeveelheid Co(III) in de onderzochte smelten verwaarloosbaar zal zijn.

Voor de geobserveerde reductie- en oxidatiereactie van het kobaltsysteem wordt in de literatuur gepostuleerd dat de redoxreactie (7.1) de actieve elektrode reactie is [92, 93, 172].

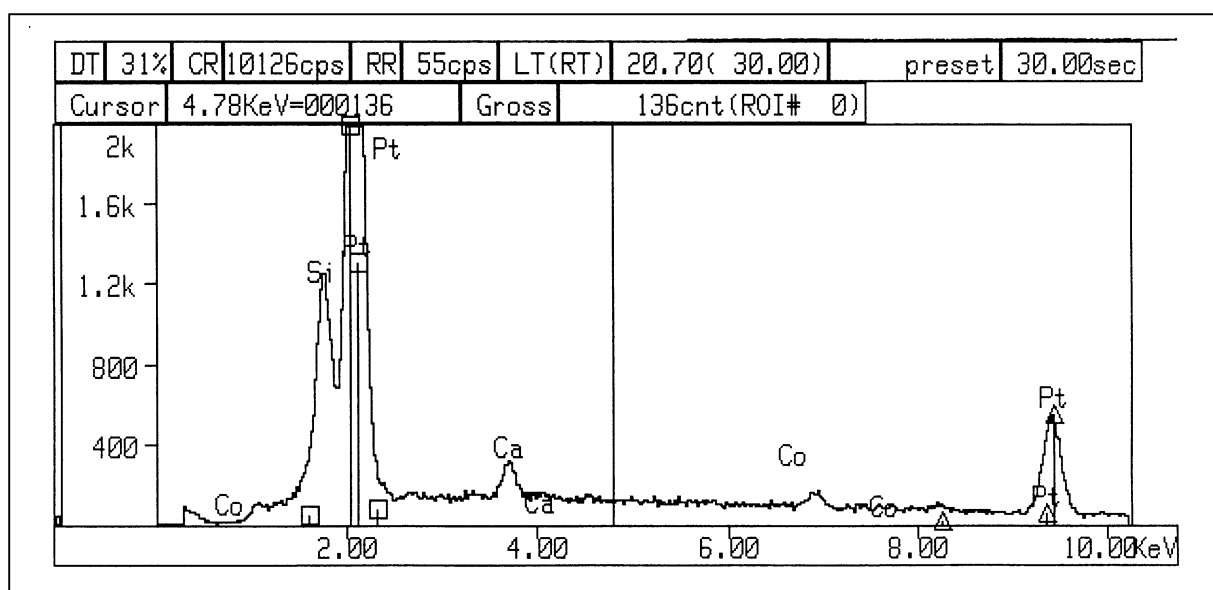


Deze hypothese wordt echter nergens ondersteund met experimentele aanwijzingen zoals b.v. de analyse van de piekbreedte in vierkantsgolfvoltammogrammen of een vergelijking van een theoretische en experimentele curve waarin een twee-elektrontransfer vooropgesteld wordt.

Deze hypothese is ook in contradictie met de resultaten gevonden in dit onderzoek. In een eerste poging om de aard van de elektrode reacties te achterhalen werd de werkelektrode in een smelt met 1 massa% Co_3O_4 toegevoegd gedurende 700 s op een potentiaal gebracht van -0,85 V vs. RE in het limietstroomplateau van de geobserveerde reductiegolf (figuur 7.1), daarna onmiddellijk uit de smelt gehaald en zo snel mogelijk op kamertemperatuur gebracht. Dan werd het resterende glas mechanisch verwijderd zodat een oppervlakanalyse mogelijk wordt. Indien reactie (7.1) optreedt dient bij een potentiaal van -0,85 V vs. RE metallisch kobalt gevormd te worden. Na 700 s kan verwacht worden dat een hoeveelheid van dit $\text{Co}(0)$ zich op het oppervlak van de werkelektrode heeft afgezet of met het platina gelegeerd is. De XRD-analyse van het elektrodeoppervlak weergegeven in figuur 7.3 toont dat enkel de zuivere platina- en siliciumfase gedetecteerd worden en geen kobalt- of platina-kobalt-verbindingen. De EDX-analyse in figuur 7.4 bevestigt dat naast de aanwezigheid van de platinamatrix, ook de elementen silicium, calcium en in minieme mate kobalt kunnen gedetecteerd worden. De sporadisch optredende kleine kobaltbijdragen zijn waarschijnlijk restanten van het gesmolten email die niet volledig verwijderd konden worden van het



Figuur 7.3 X-stralendiffractogram aan het oppervlak van een platina-elektrode na een polarisatie gedurende 700 s bij een potentiaal van -0,85 V vs. RE en 1473 K in een smelt met 1 massa% Co_3O_4 toegevoegd : (1) zuiver platina en (2) zuiver silicium.



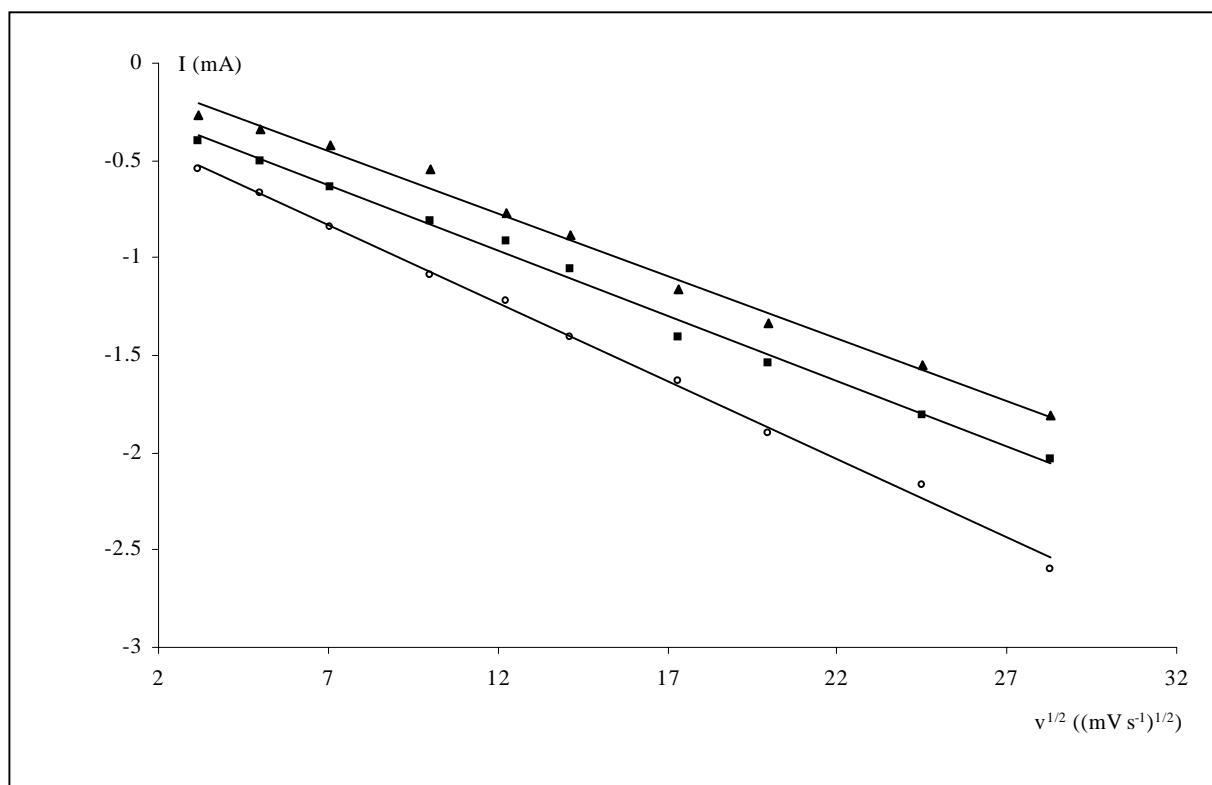
Figuur 7.4 EDX-spectrum aan het oppervlak van een platina-elektrode na een polarisatie gedurende 700 s bij een potentiaal van -0,85 V vs. RE en 1473 K in een smelt met 1 massa% Co_3O_4 toegevoegd.

elektrodeoppervlak. Ook het teruggevonden calcium is op deze manier te verklaren. Het silicium dat ook met XRD gevonden wordt, is afkomstig van de glasmatrix die bij een potentiaal van -0,85 V vs. RE in geringe mate gereduceerd wordt (zie hoofdstukdeel 4.6). Op basis van deze resultaten dient de hypothese dat metallisch kobalt het reactieproduct is van de reductiegolf in figuur 7.1 verworpen te worden. Gezien II de voornaamste valentie van kobalt is in de smelt en de vorming van $\text{Co}(0)$ niet waargenomen wordt, is het logisch de geobserveerde oxidatie- en reductiereacties in de curven van figuur 7.1 en 7.2 toe te schrijven aan het koppel $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{I})$ en reactie (7.2).



Om deze hypothese te verifiëren ligt het voor de hand het aantal uitgewisselde elektronen na te gaan. Uit hoofdstuk 5 en 6 is gebleken dat de piekbreedte op halve hoogte in de vierkantsgolfvoltammogrammen eenvoudig toegang geeft tot het aantal uitgewisselde elektronen indien het een reversibel systeem betreft.

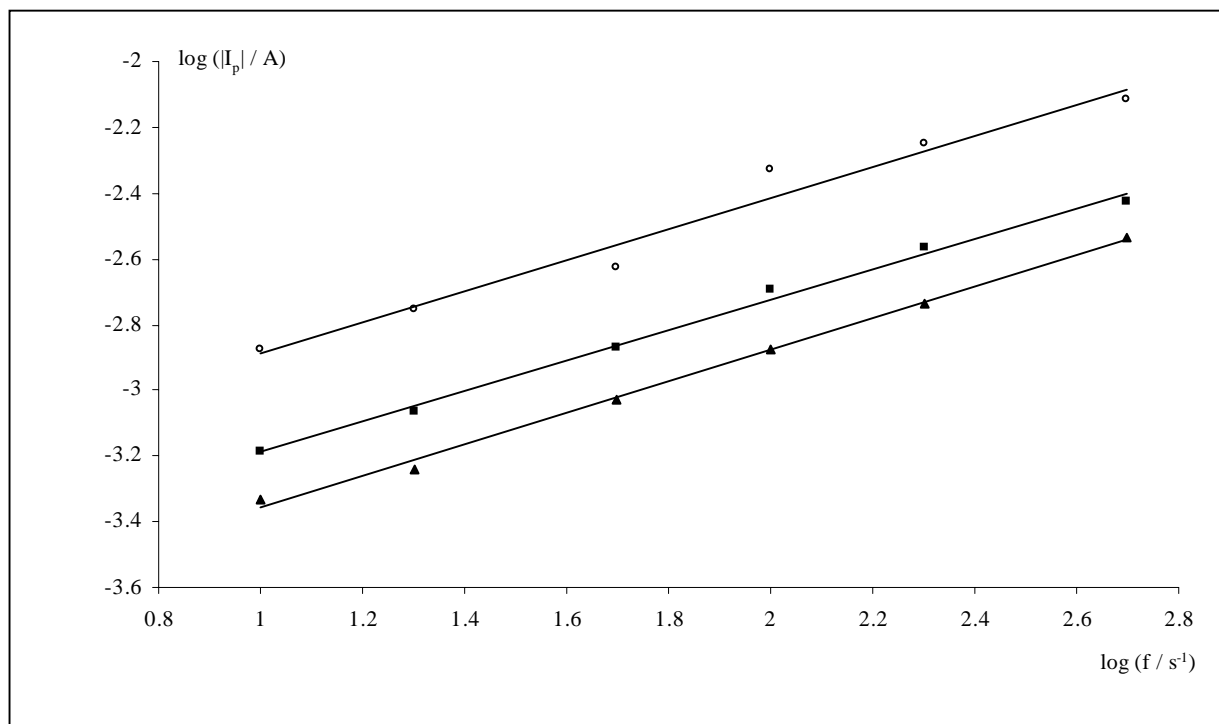
Om deze reden is een volgende stap de analyse van de reversibiliteit van het kobaltsysteem volgens de criteria vermeld in hoofdstukdelen 2.1 en 2.2.2. Onderzoek van de piekstroom in functie van de polarisatiesnelheid toont een lineaire afhankelijkheid van de vierkantswortel uit de polarisatiesnelheid aan. In figuur 7.5 is dit verband weergegeven voor 0,25, 0,5 en 1 massa% Co_3O_4 bij 1473 K. Een analoog verband wordt teruggevonden tussen de piekstroom en de frequentie in de vierkantsgolfvoltammogrammen. Uitzetten van de logaritme van de



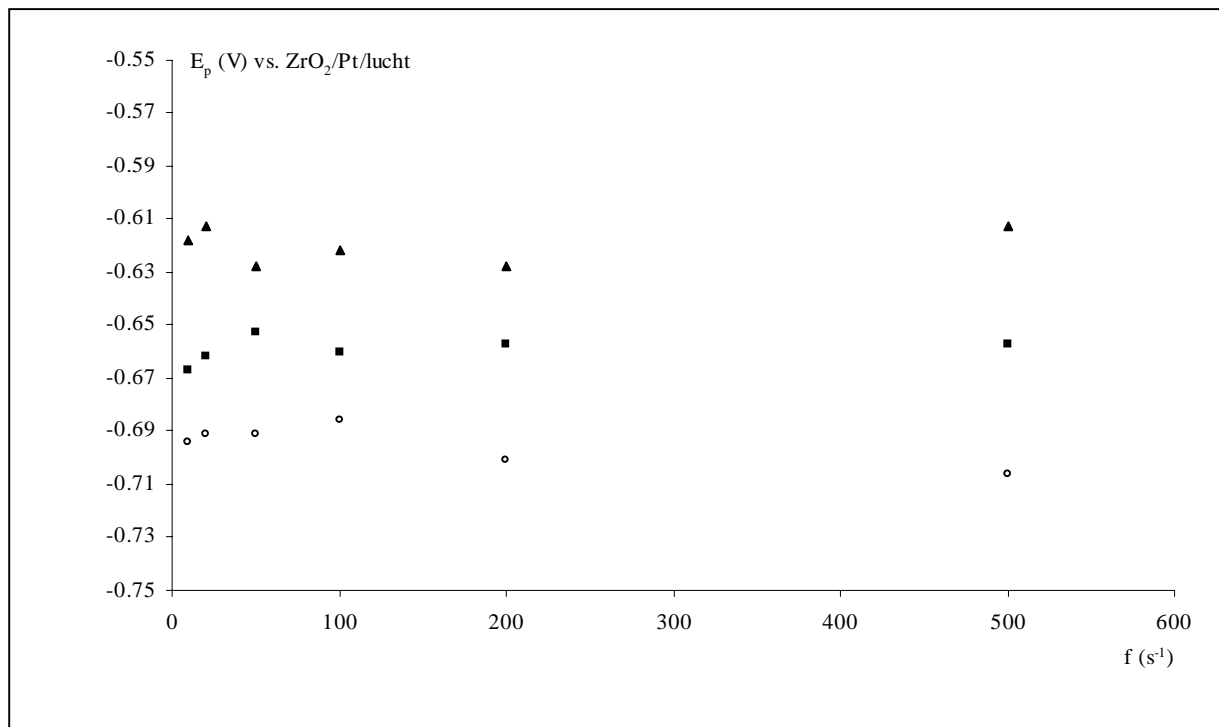
Figuur 7.5 Verband tussen de cyclisch voltammetrische piekstroom en de vierkantswortel uit de polarisatiesnelheid bij 1473 K en verschillende toegevoegde concentraties van Co_3O_4 , in massa% : (○) 1, (■) 0,5 en (▲) 0,25.

piekstroom versus de logaritme van de frequentie in figuur 7.6 levert een lineair verband op met een helling van 0,48, 0,47 en 0,47 voor respectievelijk 0,25, 0,5 en 1 massa% Co_3O_4 . Deze waarden benaderen zeer goed de theoretische waarde van 0,5 volgens vergelijking (2.12) voor een diffusiegecontroleerde reactie.

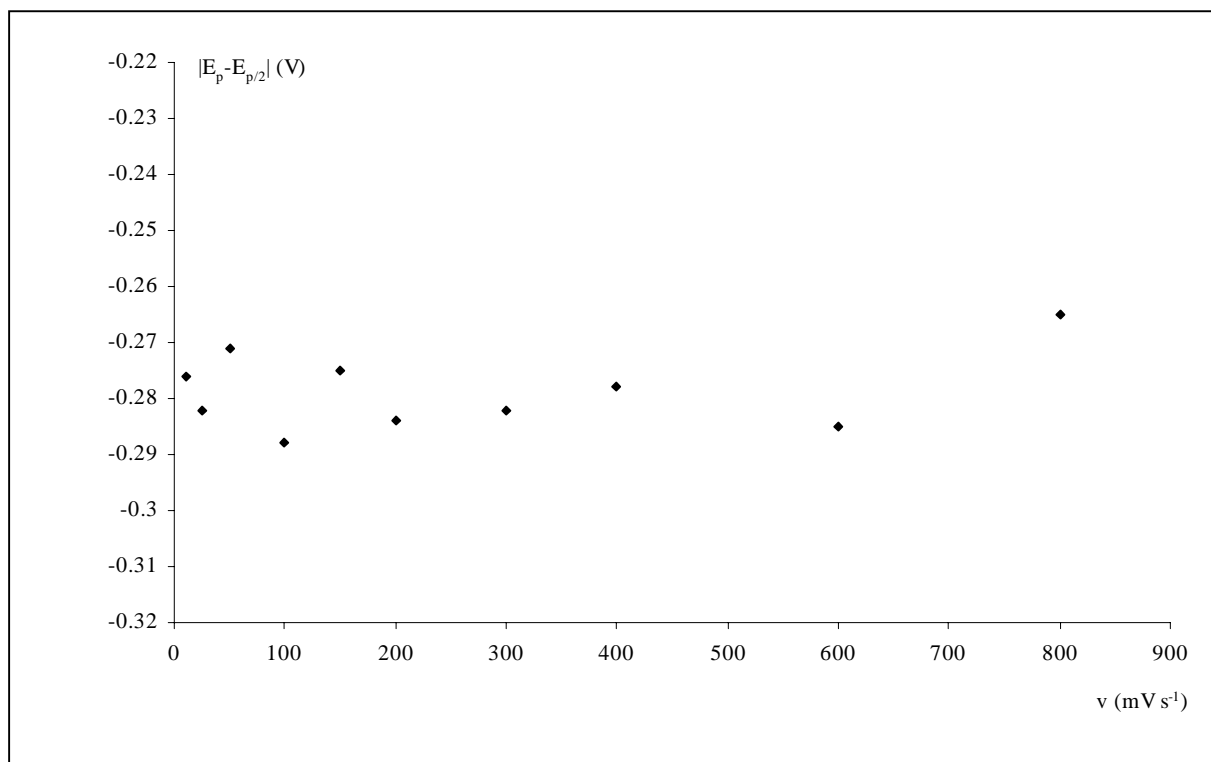
Een tweede voorwaarde voor reversibiliteit is dat de piekpotentiaal onafhankelijk moet zijn van de polarisatiesnelheid voor cyclische voltammetrie en onafhankelijk van de frequentie voor vierkantsgolfvoltammetrie. In figuur 7.7 zijn de piekpotentialen in functie van de frequentie uitgezet voor smelten met 0,25, 0,5 en 1 massa% Co_3O_4 bij 1473 K. De spreiding bedraagt minder dan $\pm 0,01$ V, wat ook de reproduceerbaarheid is van de piekpotentiaal voor vierkantsgolfvoltammetrie in dit onderzoek. Voor cyclische voltammetrie wordt een analoog resultaat bekomen, wel met een spreiding van $\pm 0,03$ V. In figuur 7.8 is het verschil tussen piekpotentiaal en de potentiaal op halve piekhoogte uitgezet voor een tiental polarisatiesnelheden in een smelt met 0,5 massa% Co_3O_4 bij 1473 K. De resulterende gemiddelde waarde van $0,28 \pm 0,01$ V benadert goed de theoretische waarde van $0,279$ V/n



Figuur 7.6 Logaritme van de piekstroom versus de logaritme van de frequentie bij 1473 K en verschillende toegevoegde concentraties van Co_3O_4 , in massa% : (○) 1, (■) 0,5 en (▲) 0,25.



Figuur 7.7 Vierkantsgolfpiekpotaiaal versus de frequentie bij 1473 K en verschillende toegevoegde concentraties van Co_3O_4 , in massa% : (○) 1, (■) 0,5 en (▲) 0,25.



Figuur 7.8 Verschil tussen piekpotentiaal en de potentiaal op halve piekhoogte in cyclische voltammetrie versus de polarisatiesnelheid bij 1473 K en 0,5 massa% Co_3O_4 toegevoegd in de smelt.

voor een één-elektrontransfer bij 1473 K. Ook bij lagere temperaturen wordt een waarde bekomen die dicht bij de theoretische waarde voor een reversibel systeem ligt. Zo bedraagt dit verschil bij 1173 K $0,23 \pm 0,01$ V in een smelt met 0,5 massa% Co_3O_4 . In tabel 7.1 is het verschil tussen anodische en kathodische piekpotentiaal en de verhouding tussen de corresponderende piekstromen samengebracht voor polarisatiesnelheden van 50 en 200 mV s^{-1} bij 1473, 1323 en 1173 K. Om $E_{p,k}$ te kunnen bepalen werd van de data in figuur 7.1 het blankosignaal eerst afgetrokken. Op deze manier werd ook voor de reductiereactie een piekvormig verloop bekomen. Volgens vergelijking (2.4) bedraagt het piekpotentiaalverschil bij de temperaturen uit tabel 7.1 0,292, 0,263 en 0,233 V/n. De experimentele piekpotentiaalverschillen zijn in goede overeenstemming met de verwachte waarde voor een reversibel redoxpaar. Aan het criterium voor de piekstroomverhouding wordt door de resultaten in tabel 7.1 eveneens voldaan in het onderzochte temperatuurinterval.

De uitgevoerde analyse van de experimentele gegevens laat toe te stellen dat de elektrode reactie van het kobalt in de smelt voldoet aan de criteria uit hoofdstuk 2 voor een reversibele elektrontransfer en dit bij polarisatiesnelheden van 10 tot 800 mV s^{-1} , vierkantsgolffrequenties van 10 tot 200 Hz en toegevoegde concentraties van 0,25 tot 3

Tabel 7.1 Piekpotentiaalverschil en piekstroomverhouding in cyclische voltammogrammen bekomen in een smelt met 1 massa% Co_3O_4 toegevoegd.

T K	v mV s^{-1}	$E_{p,a}-E_{p,k}$ V	$\left \frac{I_{p,a}}{I_{p,k}} \right $
1473	50	0,28	1,017
	200	0,29	1,040
1323	50	0,27	1,054
	200	0,25	1,072
1173	50	0,24	0,953
	200	0,23	1,084

massa% Co_3O_4 in een temperatuurinterval van 1000 tot 1500 K. Volgens het piekpotentiaalverschil en het verschil tussen de piekpotentiaal en potentiaal op halve piekhoogte in cyclische voltammetrie, gecombineerd met de respectievelijke criteria, dient het aantal uitgewisselde elektronen in de elektrode reactie gelijk aan één geschat te worden. In het geval van een reversibel systeem geldt ook vergelijking (2.13) voor de piekbreedte op halve hoogte in vierkantsgolfvoltammogrammen. Zoals uit figuur 7.2 blijkt is de kobaltpiek goed gescheiden van de reacties van de glasmatrix, hetgeen een relatief accurate bepaling van de piekbreedte mogelijk maakt. Een gemiddelde waarde voor de verschillende onderzochte frequenties samen met de resulterende waarde voor n, berekend volgens vergelijking (2.13), is gegeven in tabel 7.2 voor elke onderzochte concentratie bij 1473 K. Uit deze data kan geconcludeerd worden dat $n = 1,0 \pm 0,1$ is. Dit bevestigt dat Co(II) niet gereduceerd wordt tot de metallische toestand.

Tabel 7.2 Gemiddelde piekbreedte op halve hoogte voor de onderzochte vierkantsgolffrequenties en resulterend aantal uitgewisselde elektronen volgens vergelijking (2.13) bij 1473 K.

c massa%	W V	n
0,25	0,46	0,98
0,5	0,43	1,05
1,0	0,47	0,95
1,5	0,46	0,97
3,0	0,48	0,93

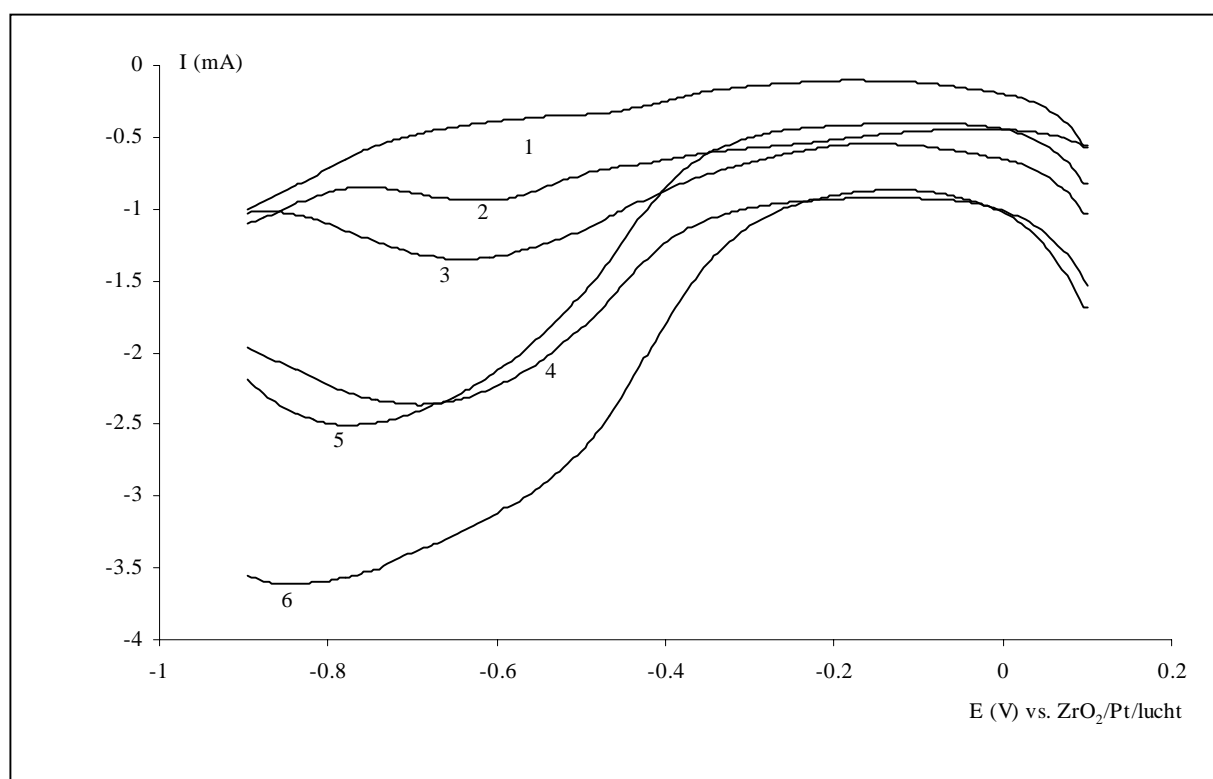
Uit de voorgaande bespreking kan besloten worden dat Co(I) aan het elektrodeoppervlak gevormd wordt bij de reductie van Co(II) en reactie (7.2) als elektrode reactie dient vooropgesteld te worden. Het Co(II)/Co(I) -systeem met $E_{1/2} = -0,65$ V vs. RE vertoont reversibel gedrag onder de beschouwde experimentele omstandigheden. Dit laatste is een

gunstig gegeven met het oog op de ontwikkeling van een kwantitatieve analysemethode voor de bepaling van kobalt.

7.3 Kwantitatieve analyse

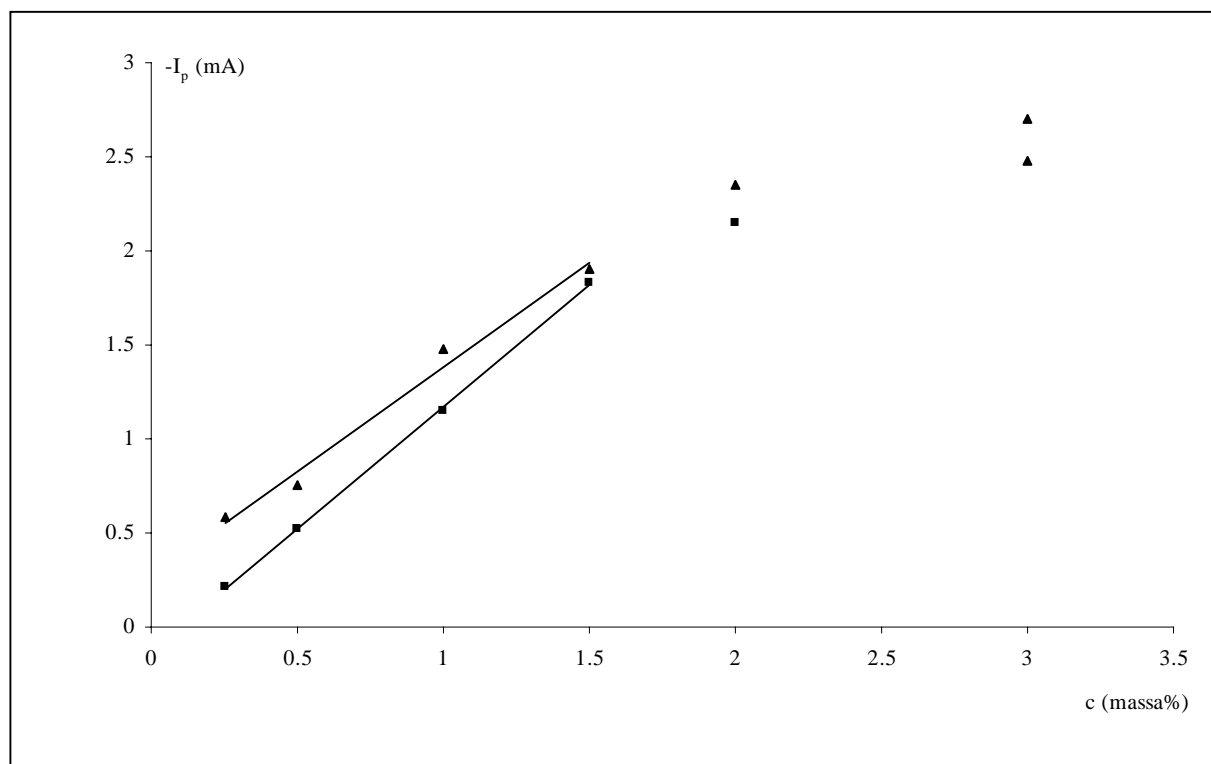
7.3.1 Non-steady-state voorwaarden

Reversibiliteit van reactie (7.2) houdt in dat de globale reactiesnelheid bepaald wordt door massatransport. Dit is een gunstige voorwaarde bij de ontwikkeling van een kwantitatieve bepalingmethode. Om de analytische mogelijkheden van voltammetrie met betrekking tot de detectie van Co(II) te onderzoeken werden cyclische en vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen in smelten met 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 en 3,0 massa% Co_3O_4 toegevoegd. Stroom-potentiaalcurven bekomen met vierkantsgolfvoltammetrie bij 50 Hz en 1473 K zijn weergegeven in figuur 7.9. In vorig hoofdstukdeel wordt het lineair verband tussen piekstroom en vierkantswortel van de polarisatiesnelheid of vierkantsgolffrequentie, aangegeven door respectievelijk vergelijking (2.1) en (2.12), teruggevonden. Deze



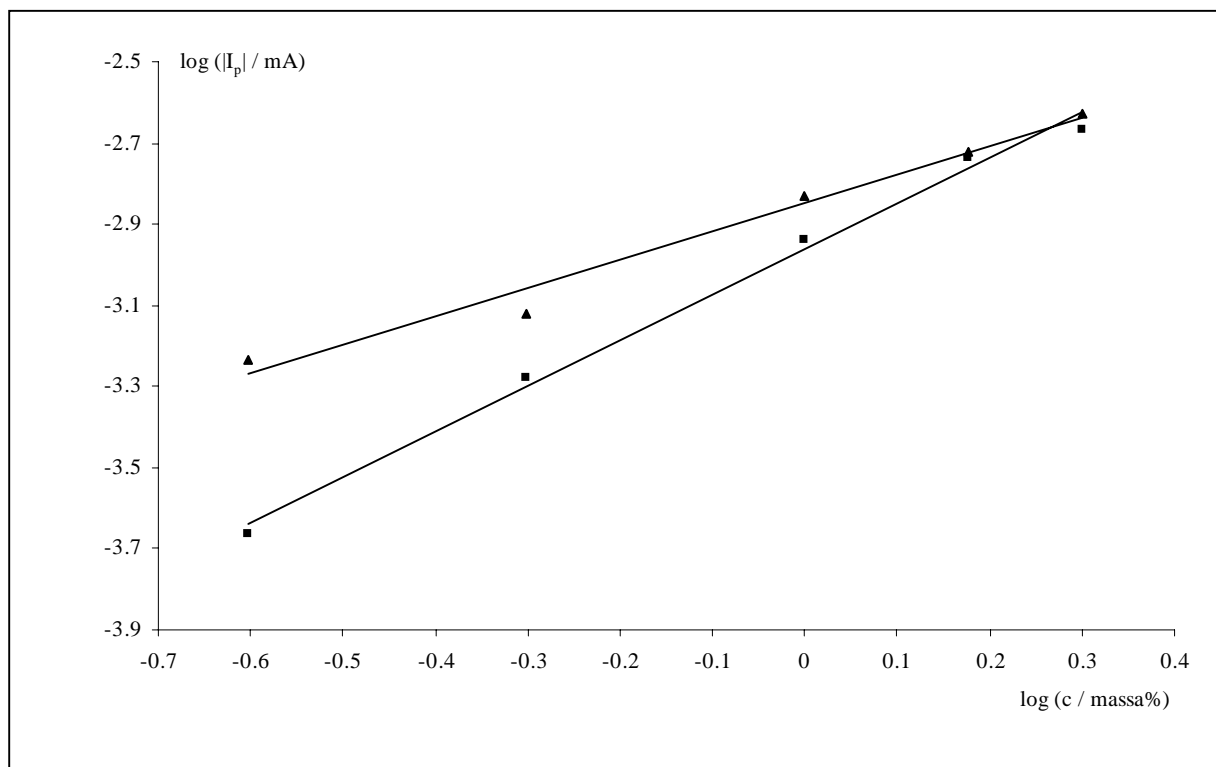
Figuur 7.9 Vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K, $f = 50$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -0,9$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende concentraties van Co_3O_4 toegevoegd, in massa% : (1) 0, (2) 0,25, (3) 0,5, (4) 1,0, (5) 1,5, (6) 3,0.

vergelijkingen voorspellen eveneens een lineair verband tussen piekstroom en concentratie van het elektroactief bestanddeel. Bij een eerste ruwe analyse van de data in figuur 7.9 werd geen lineair verband tussen piekstroom en concentratie aan Co(II) bekomen. Net zoals bij nikkel dient een dubbele achtergrondcorrectie uitgevoerd te worden op elke experimentele piekstroom vooraleer een calibratiecurve opgesteld wordt met deze data. Uit figuur 7.9 is duidelijk dat de achtergrondstroom bij een potentiaal van -0,1 V vs. RE niet dezelfde is voor elke concentratie en dat een klein signaal aanwezig is in het basisemal bij de piekpotentiaal voor kobalt. De stroomsignalen gecorrigeerd voor beide achtergrondsignalen zijn in functie van de concentratie uitgezet in figuur 7.10. Een lineair verband wordt bekomen tot een concentratie van ongeveer 2 massa% Co_3O_4 met een gevoeligheid van $1,2 \pm 0,1 \text{ mA massa}^{-1}$ en een detectielimiet van $0,07 \pm 0,01 \text{ massa} \% \text{Co}_3\text{O}_4$. Een frequentie van 50 Hz levert voor de bepaling van kobalt de beste gevoeligheid en laagste detectielimiet. In figuur 7.10 is eveneens het verband tussen de piekstroom uit de cyclische voltammogrammen en de toegevoegde concentratie van Co_3O_4 weergegeven. Bij een polarisatiesnelheid van 400 mV s^{-1} wordt een gevoeligheid van $1,1 \pm 0,1 \text{ mA massa}^{-1}$, vergelijkbaar met deze voor vierkantsgolfvoltammetrie, gehaald. De detectielimiet van $0,18 \pm 0,01 \text{ massa} \%$ ligt veel hoger. De lage resolutie van cyclische voltammetrie zorgt ervoor dat bij geen enkele andere



Figuur 7.10 Verband tussen de piekstroom en de toegevoegde concentratie aan Co_3O_4 bij 1473 K bekomen via (■) vierkantsgolfvoltammetrie, $f = 50 \text{ Hz}$ en (▲) cyclische voltammetrie, $v = 400 \text{ mV s}^{-1}$.

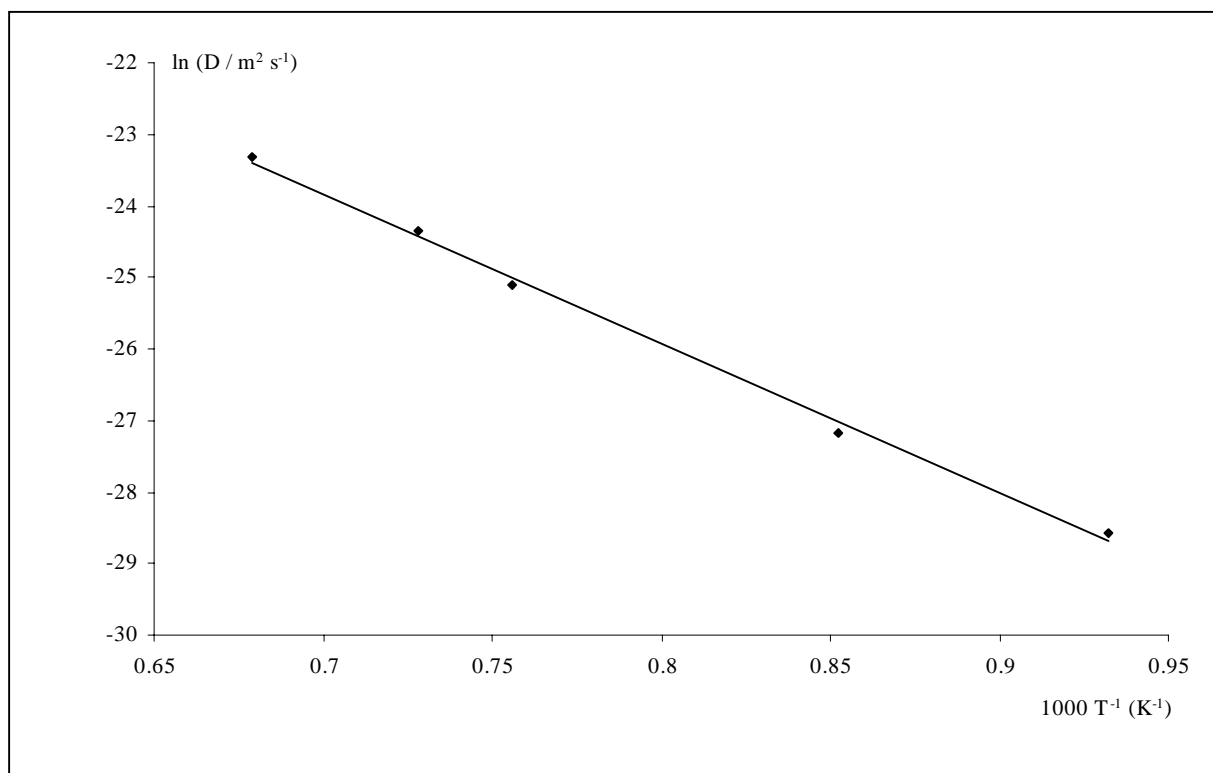
onderzochte polarisatiesnelheid een gevoelig betere detectielimiet bereikt wordt. Het lineaire verband tussen piekstroom en concentratie geldt ook bij cyclische voltammetrie tot concentraties minder dan 2 massa% Co_3O_4 . Mogelijke oorzaken voor de afwijking van de lineariteit bij hogere concentraties kunnen ohmse potentiaalval of aggregatie van Co(II) -ionen in de smelt zijn. Dit laatste resulteert in deactivering van de elektrochemische eigenschappen van het toegevoegde kobaltoxide. Uitzetten van de logaritme van de piekstroom versus de logaritme van de concentratie in figuur 7.11 toont voor beide technieken een lineaire correlatie met helling 0,70 en 1,09 respectievelijk voor cyclische en vierkantsgolfvoltageammetrie. De theoretische helling één volgens vergelijkingen (2.1) en (2.12) wordt best benaderd met vierkantsgolfvoltageammetrie. De hogere resolutie laat een meer nauwkeurige analyse van de voltammogrammen toe. Bij de laagste onderzochte temperatuur, 1073 K, is de resistiviteit van de smelt zo sterk gestegen dat enkel nog de vierkantsgolfvoltageammetrogrammen nauwkeurig kunnen geanalyseerd worden. De detectielimiet stijgt dan tot $0,12 \pm 0,01$ massa% en de gevoeligheid daalt tot $0,63 \pm 0,05 \text{ mA massa\%}^{-1}$. De resultaten zijn vergelijkbaar met de resultaten voor nikkel in vorig hoofdstuk. In de literatuur worden geen data betreffende de detectie van kobalt gerapporteerd.



Figuur 7.11 Verband tussen de logaritme van de piekstroom en de logaritme van de toegevoegde concentratie aan Co_3O_4 bij 1473 K bekomen via (■) vierkantsgolfvoltageammetrie, $f = 50 \text{ Hz}$ en (▲) cyclische voltammetrie, $v = 400 \text{ mV s}^{-1}$.

In een volgende stap kan nu de diffusiecoëfficiënt van Co(II) afgeleid worden. Gezien de theoretisch voorspelde helling bij uitzetten van de logaritmes van piekstroom en concentratie beter benaderd wordt met vierkantsgolfvoltammetrie zullen deze data aangewend worden. Uit de data in figuur 7.10 wordt een diffusiecoëfficiënt voor Co(II) berekend van $7,52 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bij 1473 K. Deze waarde ligt hoger dan de diffusiecoëfficiënt gerapporteerd in de literatuur [92]. Deze afwijking was verwacht daar in de literatuur een twee-elektrontransfer in rekening gebracht wordt. De temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt van Co(II) weergegeven in figuur 7.12 toont een lineair verband tussen de natuurlijke logaritme van de diffusiecoëfficiënt en de inverse van de temperatuur. De activeringsenergie voor het diffusieproces van Co(II) bedraagt 174 kJ mol^{-1} , vergelijkbaar met de 177 kJ mol^{-1} gerapporteerd voor dit proces in de literatuur [172]. De activeringsenergie voor het diffusieproces van Co(II) is binnen de fout op de bepaling ($\pm 10 \%$) gelijk aan deze voor Ni(II). De gelijke formele lading en coördinatie in de glasmatrix geeft een mogelijke verklaring hiervoor.

Indien nu vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen worden van -0,9 tot 0,1 V vs. RE na een voldoende lange stabilisatie bij -0,9 V, wordt een reproduceerbare oxidatiepiek bekomen.

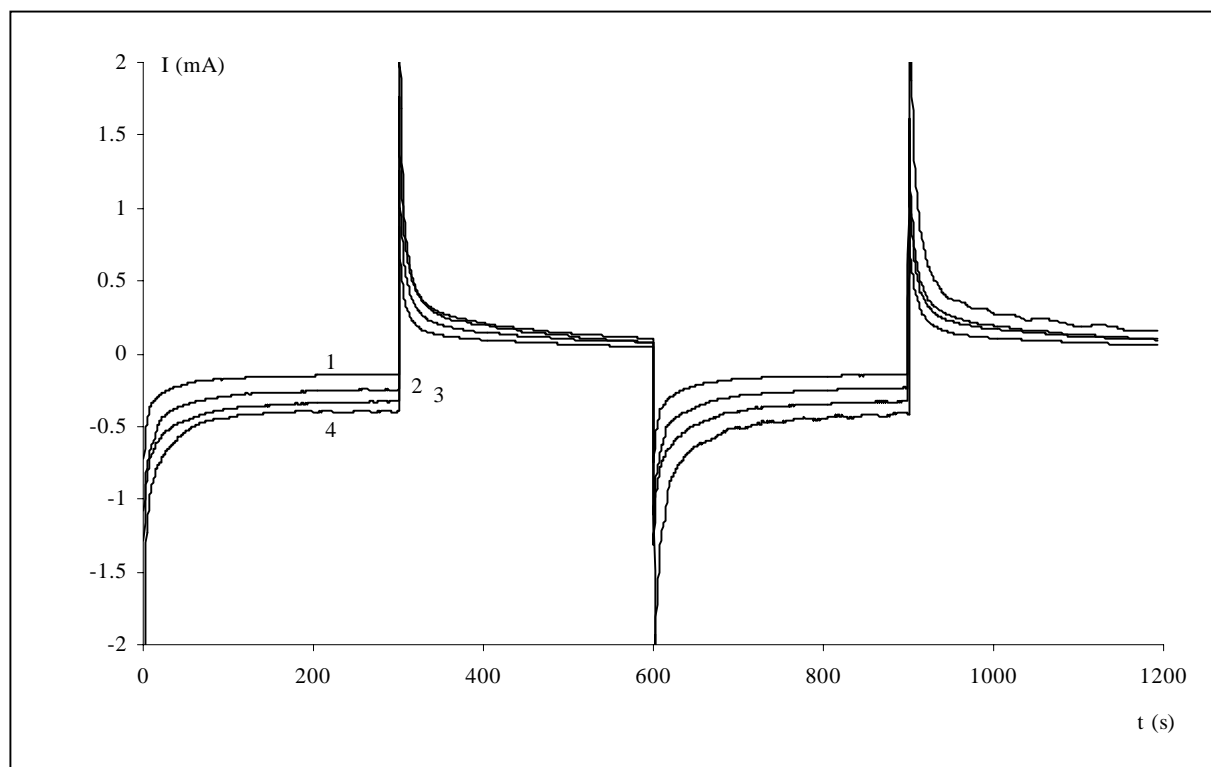


Figuur 7.12 Temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt voor Co(II).

Co(I) dat gevormd wordt tijdens de stabilisatieperiode bij -0,9 V vs. RE, wordt nu geoxideerd tot Co(II). Na de stabilisatieperiode wordt aangenomen dat genoeg Co(II) in de buurt van het elektrodeoppervlak omgezet is in Co(I) zodat een voldoende grote buffer aan Co(I) aanwezig is in de nabijheid van het elektrodeoppervlak om te kunnen onderstellen dat tijdens de daarop volgende polarisatie naar 0,1 V vs. RE, een smelt met enkel Co(I) voorligt. De resulterende piekstroom blijkt lineair afhankelijk van zowel de vierkantswortel uit de frequentie als van de concentratie van kobaltoxide. Dit laat toe een schatting van de diffusiecoëfficiënt voor Co(I) te bekomen gezien vergelijking (2.12) dan geldig is. Op deze manier wordt bij 1473 K een diffusiecoëfficiënt voor Co(I) van $5,27 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berekend. Dit is een lagere waarde dan voor Co(II). Enkel voor koper wordt ook een lagere diffusiecoëfficiënt voor de lagere valentie, Cu(I), gerapporteerd [92]. Voor de andere onderzochte redoxsystemen bezitten de ionen met de lagere lading de hogere diffusiecoëfficiënt [93, 98, 103, 215]. Het is reeds gebleken dat een eenduidige correlatie tussen diffusiecoëfficiënt en atomaire straal, elektronegativiteit of indirect, veldsterkte via beïnvloeding van de coördinatie niet mogelijk is [215].

7.3.2 Steady-state voorwaarden

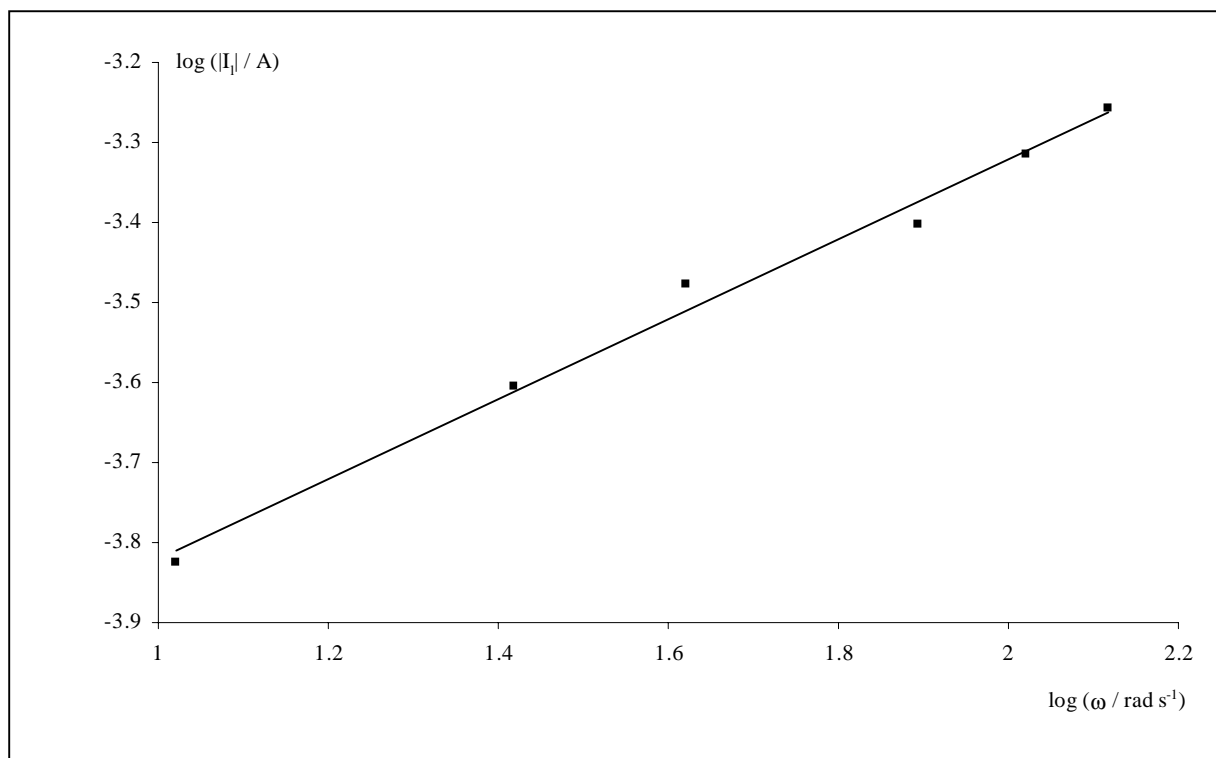
Een volgende stap bestaat er in de roterende schijfelektrode aan te wenden voor de karakterisering van het kobaltsysteem in de glassmelt. Net zoals met het ijzer en het nikkel in de smelt levert lineaire of triangulaire potentiaalvariatie geen tijdonafhankelijke stromen voor het kobaltsysteem op. Chronoamperometrie gecombineerd met een enkele of dubbele potentiaalstap leiden beide tot stabiele tijdonafhankelijke stromen. In figuur 7.13 is een chronoamperometrisch experiment met dubbele potentiaalstap weergegeven bij vier rotatiesnelheden in een smelt met 0,5 massa% Co_3O_4 bij 1473 K. Voor de reductiepotentiaal wordt -0,9 V vs. RE uitgekozen. Bij deze potentiaal wordt volgens hoofdstukdeel 7.2 Co(II) omgezet tot Co(I). Als tweede potentiaal wordt -0,1 V vs. RE aangelegd waarbij het gevormde Co(I) terug tot Co(II) geoxideerd wordt. Deze potentiaalcyclus wordt in figuur 7.13 tweemaal na elkaar toegepast om een eerste idee te krijgen van de reproduceerbaarheid van het resulterende elektrodesignaal. Het chronoamperometrisch experiment met enkele potentiaalstap en variatie van de rotatiesnelheid tijdens één opname, zoals voor het ijzersysteem geïllustreerd in figuur 5.22, levert eveneens een positief resultaat op. Door de langere reductietijd is de stabilisatieperiode na een dergelijk experiment veel langer dan voor het experiment waarin ook een tweede potentiaalstap aangelegd wordt om het reactieproduct



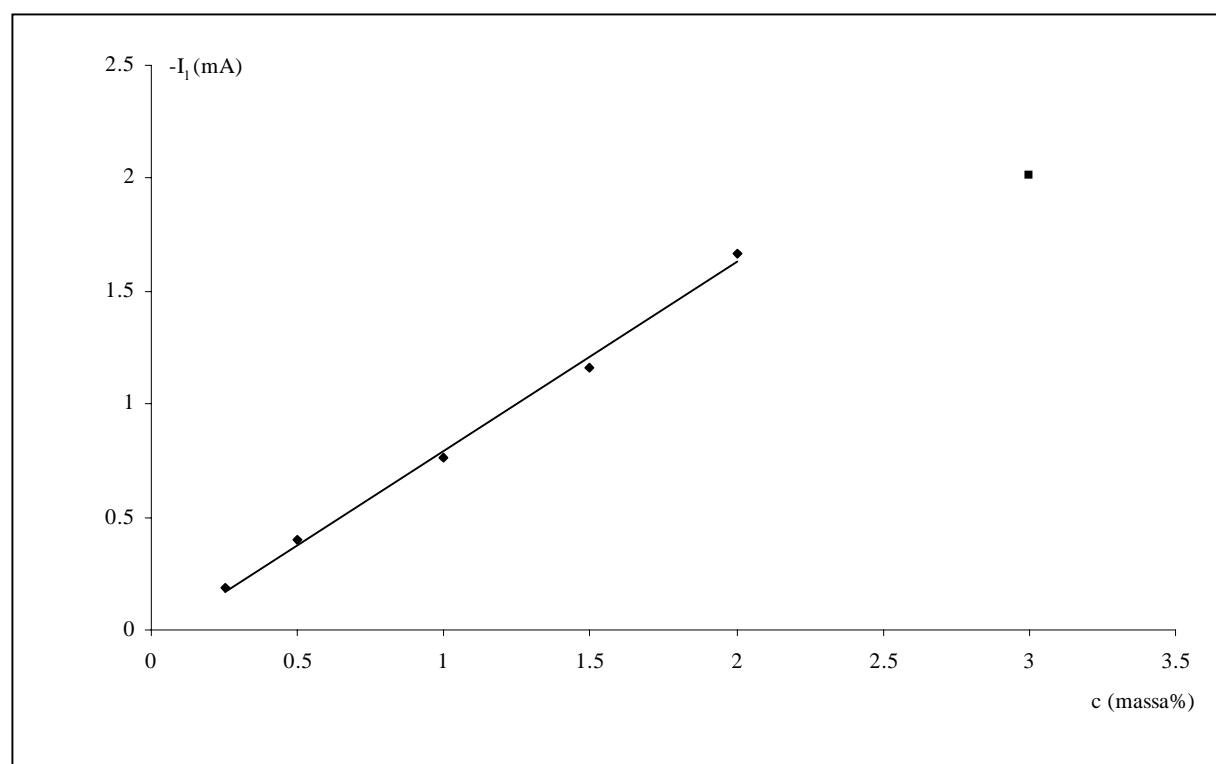
Figuur 7.13 Chronoamperometrisch experiment met dubbele potentiaalstap, tot $-0,9$ V vs. RE van 0 tot 300 s en van 600 tot 900 s en tot $-0,1$ V vs. RE van 300 tot 600 s en van 900 tot 1200 s, 1473 K, 0,5 massa% Co_3O_4 toegevoegd, bij verschillende rotatiesnelheden, in rpm : (1) 100, (2) 250, (3) 400, (4) 750.

terug om te zetten. Om deze reden werd voor kobalt enkel de procedure met dubbele potentiaalstap verder aangewend. Uitzetten van de logaritme van de limietstromen uit figuur 7.13 tegenover de logaritme van de rotatiesnelheid in figuur 7.14 toont een lineair verband aan. De resultaten voor de rotatiesnelheden van 1000 en 1250 rpm werden ook toegevoegd. De helling na lineaire regressieanalyse bedraagt 0,49. De vergelijking van Levich (2.15) blijkt ook voor het kobaltsysteem geldig te zijn. Dit laat toe met behulp van de roterende schijfelektrode een alternatieve bepalingmethode voor kobalt te ontwikkelen.

De evenredigheid tussen limietstroom en concentratie aan kobalt bij 1473 K en 750 rpm wordt weergegeven in figuur 7.15. Er wordt een lineair verband bekomen met een goede correlatie tussen de experimentele datapunten tot een concentratie van 2 massa% Co_3O_4 toegevoegd aan de smelt. Dit resultaat is in overeenstemming met de data voor vierkantsgolf-voltammetrie in figuur 7.10. Mogelijke oorzaken van de afwijking worden in hoofdstukdeel 7.3.1 gegeven. De logaritme van de limietstroom uitgezet versus de logaritme van de concentratie levert een lineair verband tot 2 massa% Co_3O_4 met een helling van 1,05. Ook via dit resultaat wordt de geldigheid van de vergelijking van Levich aangetoond. Met de



Figuur 7.14 Verband tussen de logaritme van de limietstroom en de logaritme van de rotatiesnelheid bij 1473 K in een smelt met 0,5 massa% Co_3O_4 toegevoegd.



Figuur 7.15 Verband tussen de limietstroom aan een roterende schijfelektrode en de concentratie aan Co_3O_4 bij 1473 K, 750 rpm en -0,9 V vs. RE.

roterende configuratie wordt voor kobalt een gevoeligheid van $0,83 \pm 0,01 \text{ mA massa\%}^{-1}$ gehaald en een detectielimiet van $0,09 \pm 0,01 \text{ massa\%}$ bij 1473 K en 750 rpm. Bij dalende temperatuur blijft 750 rpm de optimale rotatiesnelheid. Bij 1273 K, de laagste onderzochte temperatuur met de roterende schijfelektrode, daalt de gevoeligheid tot $0,27 \pm 0,01 \text{ mA massa\%}^{-1}$ en stijgt de detectielimiet tot $0,19 \pm 0,01 \text{ massa\%}$.

De vergelijking van Levich verschaft een alternatieve route voor de bepaling van de diffusiecoëfficiënt van Co(II) indien de concentratie exact gekend is. In hoofdstukdeel 7.2 wordt aangetoond dat de concentratie Co(III) verwaarloosbaar is na insmelten. Voor Co(I) wordt aangenomen dat het slechts aan het elektrodeoppervlak gevormd wordt en verder niet stabiel is in de smelt. Om na te gaan of in de smelt geen Co(I) aanwezig is door een evenwichtsinstelling van Co(II) met O^{2-} -ionen van de glasmatrix, zoals voor Fe(III) en Fe(II) het geval is, wordt een potentiaal van 0,05 V vs. RE aan een roterende schijfelektrode aangelegd. Deze potentiaal is ruim 400 mV positiever dan de anodische piekpotentiaal voor de oxidatie van Co(I) waargenomen in cyclische voltammetrie (figuur 7.1). In tegenstelling met het onderzoek naar Fe(II) wordt nu geen limietstroom maar een dalend en na een vijftigtal seconden instabiel signaal bekomen. Dit laatste wijst waarschijnlijk op de vorming van zuurstofgasbelletjes door oxidatie van O^{2-} -ionen uit de glasmatrix waardoor het elektrodeoppervlak afwisselend tijdelijk afgeschermd wordt en daarna weer vrijkomt door de roterende beweging. Met deze gegevens is de onderstelling dat de analytische concentratie aan opgeloste kobaltspecies gelijk is aan de concentratie van Co(II) in de smelt gerechtvaardigd. Uit de helling van figuur 7.15 kan met behulp van de vergelijking van Levich een waarde voor de diffusiecoëfficiënt van Co(II) berekend worden. Bij 1473 K wordt een waarde van $8,60 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bekomen. De afwijking tussen deze waarde en de diffusiecoëfficiënt bepaald met vierkantsgolfvoltammetrie valt binnen de fout op de bepaling. Een roterende schijfelektrode biedt een valabel alternatief voor de bepaling van de diffusiecoëfficiënt. Een bepaling van de diffusiecoëfficiënt voor Co(I) is langs deze weg niet mogelijk.

7.4 Besluit

Het elektrochemisch gedrag van het polyvalente metaalion kobalt werd bestudeerd in een gesmolten email bij temperaturen van 1000 tot 1500 K. Het bestudeerde concentratie-interval

werd gekozen van 0,25 tot 3 massa% Co_3O_4 zodat de concentraties gebruikt bij emailleerprocessen volledig omvat worden. Cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie werden in eerste instantie aangewend om de elektrodereacties te analyseren. Binnen het beschikbare potentiaalvenster wordt één reductiereactie en corresponderende oxidatiereactie voor kobalt gedetecteerd. Literatuurstudie en experimentele gegevens tonen dat kobalt als Co(II) in de smelt voorligt. Er worden indicaties gevonden voor de vorming van Co(I) aan het elektrodeoppervlak bij reductie van Co(II) . Het Co(II)/Co(I) redoxkoppel, met $E_{1/2} = -0,65 \text{ V}$ vs. RE, gedraagt zich reversibel onder de gebruikte experimentele condities.

In een tweede stap werden de mogelijkheden onderzocht om een bepalingmethode op basis van cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie te ontwikkelen. Voor beide technieken wordt een lineair verband tussen piekstroom en concentratie bekomen tot een gehalte van 2 massa% Co_3O_4 in de smelt. Voor de kwantitatieve analyse levert vierkantsgolfvoltammetrie de beste resultaten op met de hogere gevoeligheid van $1,2 \pm 0,1 \text{ mA massa } \%^{-1}$ en de veel lagere detectielimiet van $0,07 \pm 0,01 \text{ massa } \%$ bij 1473 K en de optimale frequentie van 50 Hz. Bij lagere temperaturen blijkt nog duidelijker dat cyclische voltammetrie minder geschikt is voor kwantitatieve analyse door de lage resolutie en relatief grote foutengrenzen. Gezien zijn performantie werd vierkantsgolfvoltammetrie aangewend om een diffusiecoëfficiënt voor Co(II) en Co(I) te bepalen. Bij 1473 K wordt voor Co(II) een diffusiecoëfficiënt van $7,52 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ berekend en voor Co(I) $5,27 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. De temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt voor Co(II) volgt een Arrhenius-verband met een activeringsenergie voor het diffusieproces van Co(II) van 174 kJ mol^{-1} .

In een derde stap werden de mogelijkheden van een roterende schijfelektrode voor de analyse van het Co(II)/Co(I) -systeem onderzocht. Een chronoamperometrisch experiment met dubbele potentiaalstap is de meest aangewezen procedure voor het bekomen van tijdonafhankelijke stromen. Zowel de rotatie- als de concentratieafhankelijkheid van deze limietstromen volgt het theoretisch voorspelde verband aangegeven door de vergelijking van Levich. Net zoals bij de non-steady-state technieken wordt een lineaire calibratiecurve bekomen tot concentraties van 2 massa% Co_3O_4 . Bij 1473 K en 750 rpm bedraagt de gevoeligheid $0,83 \pm 0,01 \text{ mA massa } \%^{-1}$ en de detectielimiet $0,09 \pm 0,01 \text{ massa } \%$ voor de bepaling van Co(II) met deze techniek. De geldigheid van de vergelijking van Levich laat toe de diffusiecoëfficiënt van Co(II) via een alternatieve procedure te bepalen. De bekomen waarde stemt binnen de

meetfout overeen met de diffusiecoëfficiënt berekend met de data uit vierkantsgolftammetrie. Ook voor de bepaling van kobalt in glassmelten is de ontwikkelde roterende schijfelektrode een zeer geschikte configuratie. Deze resultaten bieden nieuwe perspectieven voor de continue bepaling van kobalt in glassmelten.

Hoofdstuk 8

Ijzer en nikkel simultaan aanwezig

8.1 Inleiding

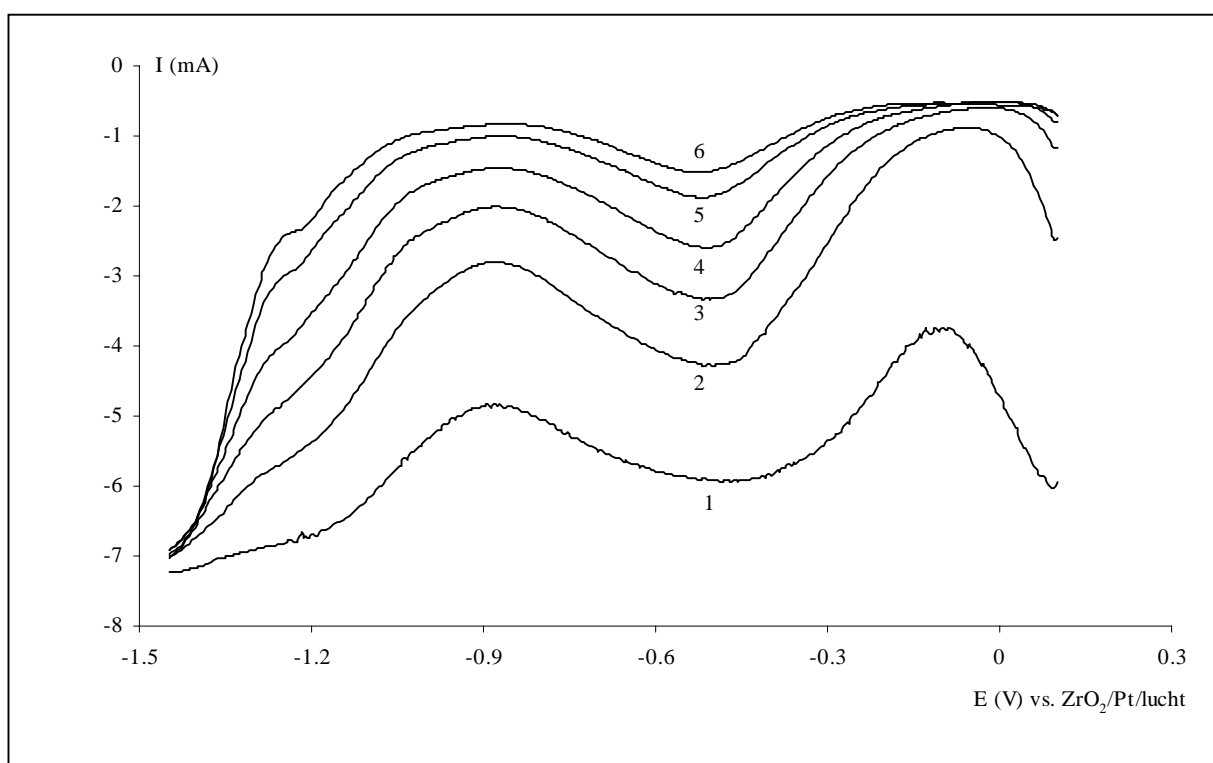
In de voorgaande hoofdstukken werden de verschillende metaalionen, betrokken in de hechttingsreacties van email op staal, afzonderlijk bestudeerd in een uitgekozen basisemail. Zowel de hechtoxiden, namelijk nikkeloxide en kobaltoxide, als ijzer werden elektrochemisch gekarakteriseerd en mogelijke bepalingsmethoden vooropgesteld. Een logische volgende stap in het onderzoek naar de hechting van email op staal is een studie van de interactie van ijzer met de hechtoxiden in een smelt waarvan de configuratie nog steeds voldoet aan de voorwaarden van semi-oneindige lineaire diffusie. Het belangrijkste doel van deze stap in het onderzoek is na te gaan of enerzijds de gelijktijdige aanwezigheid van twee of meer metaalionen synergetische effecten teweegbrengt in het elektrochemisch gedrag en anderzijds of een kwantitatieve bepaling van zowel ijzer als hechtoxide mogelijk is met elektrochemische technieken indien beide bestanddelen aanwezig zijn in de smelt. De hoge temperatuur nodig voor het meten in gesmolten email beperkt immers aanzienlijk de resolutie van elektrochemische analysetechnieken. In de voor dit doctoraatswerk voorziene tijd was er nog ruimte voor het onderzoek van één combinatie van twee elementen en werd geopteerd voor de combinatie van de polyvalente metaalionen ijzer en nikkel.

In de literatuur betreffende het elektrochemisch gedrag van polyvalente elementen in glas en glassmelten worden slechts een zeer beperkt aantal combinaties van elementen beschreven [75, 83-84, 90, 213, 223-226]. Deze studies kunnen in twee categorieën ingedeeld worden. In de eerste categorie wordt ijzer onderzocht in combinatie met elementen zoals zwavel, antimoon, cerium en arseen die toegevoegd worden om het glas te louteren [83-84, 90, 224, 226]. De onderzochte combinaties komen in de glasindustrie algemeen voor en zijn dus van groot praktisch belang. In een tweede klasse wordt chroom bestudeerd in combinatie met ijzer en mangaan [75, 213, 223, 225]. Deze combinaties kennen eveneens een ruim toepassingsgebied, namelijk dat van groen containerglas waarin ze een essentieel onderdeel vormen om het gehalte aan Cr(VI) in het eindproduct te minimaliseren. De combinatie ijzer-zwavel werd in gesmolten glas het meest uitvoerig bestudeerd [84, 90, 152, 172, 224, 226]. Deze analyses tonen aan dat ijzer kwantitatief kan bepaald worden zowel in smelten waarin de ijzerconcentratie vergelijkbaar is met deze van zwavel als in smelten met veel lagere ijzerconcentratie. De zwavelbepaling is veel eenvoudiger, gezien zwavel twee redoxreacties vertoont binnen het potentiaalvenster en één hiervan duidelijk gescheiden is van het elektroactief gebied voor ijzer. Uit de verschillende studies in glassmelten blijkt dat een uiterst nauwkeurige analyse in functie van de verschillende experimentele parameters noodzakelijk is om twee polyvalente elementen in een smelt kwantitatief te bepalen. Dikwijls voldoet slechts één combinatie van parameters aan de gestelde eisen in tegenstelling tot de smelten met slechts één polyvalent element waar over het algemeen meerdere combinaties die een vergelijkbaar resultaat opleveren, mogelijk zijn. Een aantal onderzoeken [75, 213, 225] worden op vaste monsters na afkoelen uitgevoerd. Bij combinaties van polyvalente elementen dient rekening gehouden met een belangrijke verschuiving in de valenties van de ionen tijdens het afkoelen doordat deze onderling uitwisselingsreacties kunnen aangaan [227]. Dergelijke studies kunnen niet aangewend worden om resultaten bekomen in gesmolten glas te verifiëren. Bij slechts één polyvalent element in de smelt wordt de valentieverschuiving beperkt door de relatief kleine hoeveelheid opgeloste zuurstof en de trage evenwichtsinstelling van dit laatste met de ovenatmosfeer [196].

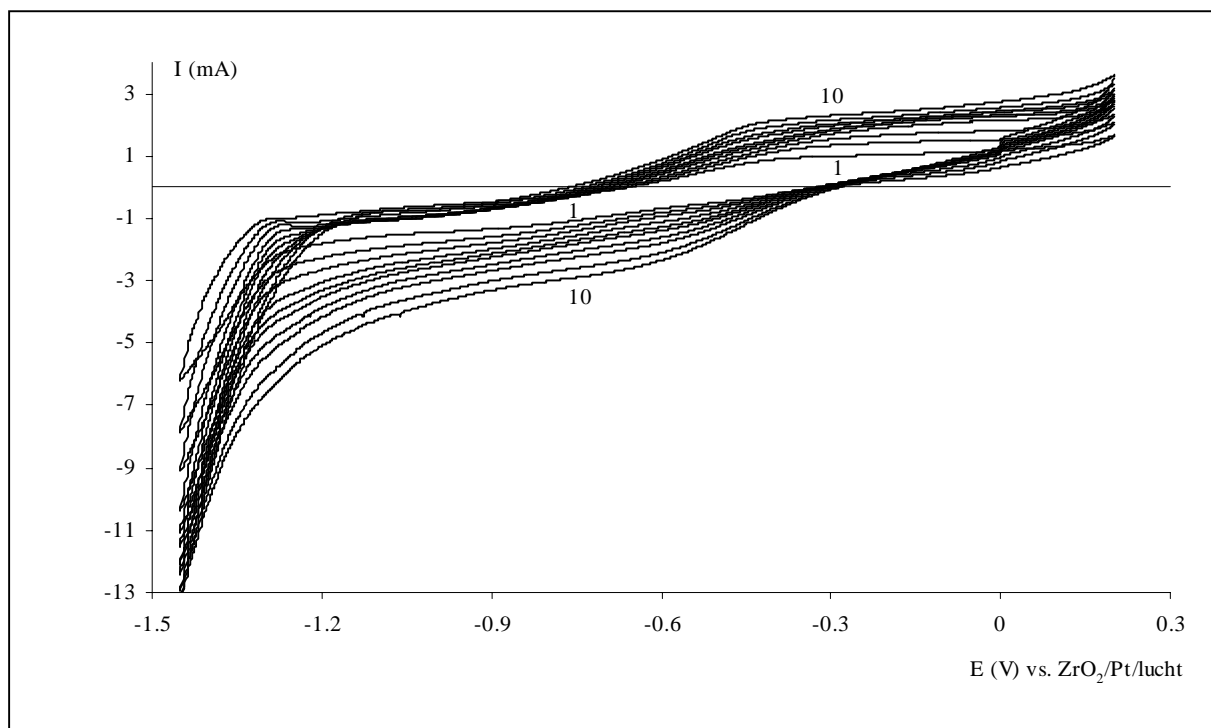
8.2 Voltammetrisch gedrag en analyse

Bij de start van het onderzoek naar het elektrochemisch gedrag van een mengsel van ijzer en nikkel werden deze twee polyvalente metaalionen in een vergelijkbare concentratie tijdens een eerste reeks experimenten in het basisemail gesmolten. Dit werd als uitgangspunt

genomen om na te gaan of de twee componenten naast elkaar kunnen gedetecteerd worden met voltammetrische technieken. In figuur 8.1 zijn vierkantsgolfvoltammogrammen weergegeven opgenomen in een smelt met 0,5 massa% Ni_2O_3 en evenveel Fe_2O_3 bij 1473 K voor zes frequenties. Over het ganse potentiaalvenster wordt één reductiepiek met $E_p = -0,52 \text{ V}$ vs. RE waargenomen. Cyclische voltammogrammen opgenomen in hetzelfde potentiaalgebied met polarisatiesnelheden van 10 tot 800 mV s^{-1} zijn voor dezelfde smelt en temperatuur voorgesteld in figuur 8.2. Hierin lijkt het eveneens alsof slechts één redoxsysteem met $E_{1/2} = -0,45 \text{ V}$ vs. RE voor de reductiereactie en $E_{1/2} = -0,56 \text{ V}$ vs. RE voor de corresponderende oxidatiereactie in de onderzochte smelt aanwezig is. Dit resultaat is niet onverwacht bij vergelijken van de piekpotentialen en halfwaardepotentialen bekomen tijdens de experimenten met één van beide redoxsystemen in de smelt (hoofdstukken 5 en 6). In tabel 8.1 zijn deze potentialen samengevat voor het nikkel- en ijzersysteem in een smelt met 1 massa% Ni_2O_3 en 5 massa% Fe_2O_3 bij 1473 K. Het verschil tussen de waarden voor ijzer en nikkel is zeer klein in verhouding tot de piekbreedtes eigen aan het aangewende temperatuurinterval zodat op basis hiervan apparent ook slechts één piek verwacht wordt.



Figuur 8.1 Vierkantsgolfvoltammogrammen geregistreerd bij 1473 K, 0,5 massa% Ni_2O_3 en 0,5 massa% Fe_2O_3 , $E_s = 0,1 \text{ V}$, $E_e = -1,45 \text{ V}$, $\Delta E_p = 0,050 \text{ V}$, en verschillende frequenties, in Hz : (1) 500, (2) 200, (3) 100, (4) 50, (5) 20, (6) 10.

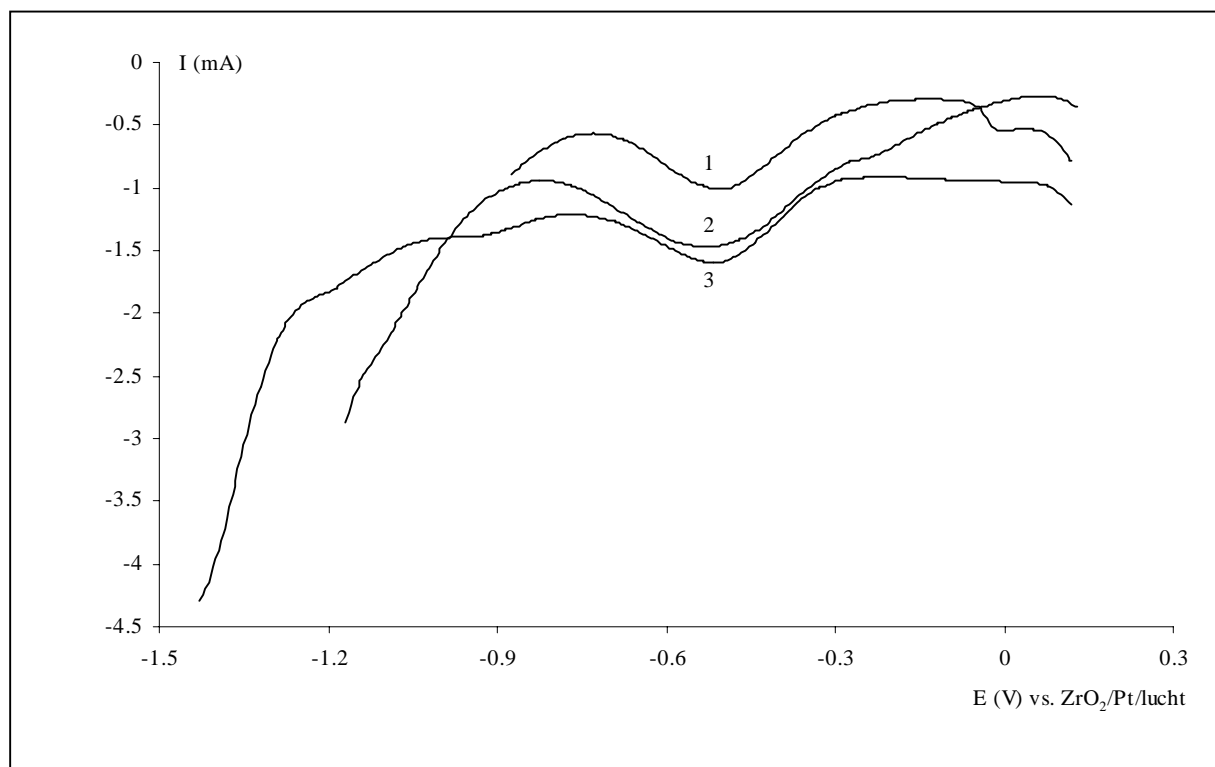


Figuur 8.2 Cyclische voltammogrammen opgenomen bij 1473 K, 0,5 massa% Ni_2O_3 en 0,5 massa% Fe_2O_3 , $E_s = 0$ V, $E_{\lambda,1} = -1,45$ V, $E_{\lambda,2} = 0,2$ V en verschillende polarisatiesnelheden, in mV s^{-1} : (1) 10, (2) 25, (3) 50, (4) 100, (5) 150, (6) 200, (7) 300, (8) 400, (9) 600, (10) 800.

Tabel 8.1 Piekpotentiaal en halfwaardepotentiaal bij 1473 K in smelten met 5 massa% Fe_2O_3 of 1 massa% Ni_2O_3 of 1 massa% Co_3O_4 .

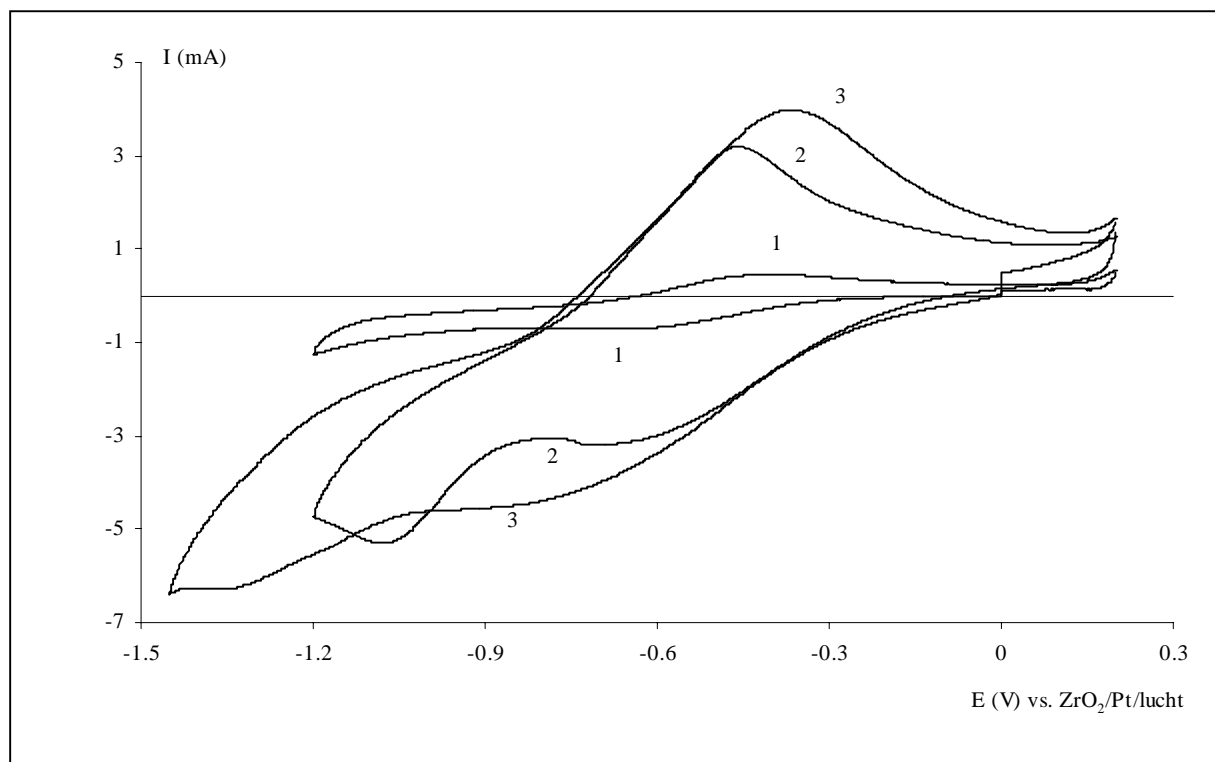
Redoxkoppel	vierkantsgolfvoltammetrie	Cyclische voltammetrie
	E_p V vs. RE	$E_{1/2}$ V vs. RE
Fe(III)/Fe(II)	-0,49	-0,41
Ni(II)/Ni(0)	-0,48	-0,46
Co(II)/Co(I)	-0,65	-0,66

In figuur 8.3 is een vierkantsgolfvoltammogram opgenomen bij 20 Hz in een smelt met 0,5 massa% Ni_2O_3 en 2,5 massa% Fe_2O_3 bij 1473 K, afgebeeld samen met deze voor de smelten waarin slechts één van beide polyvalente metaalionen in dezelfde concentratie aanwezig is. De pieken vallen bijna exact samen. De kathodische rand van het potentiaalvenster schuift in de gecombineerde smelt duidelijk op naar meer negatieve potentialen. Dit kan duiden op een gewijzigde oppervlakconditie van de werkelektrode. Een mogelijkheid is dat een Ni(0)-laag op het platina is afgezet die er voor zorgt dat de reductie van Si(IV) tot elementair Si(0) bij een meer negatieve overpotential door gaat. Een andere mogelijkheid is b.v. een Ni-Pt-legering die een gelijkaardig effect zou hebben. Het ruimer potentiaalvenster zorgt ervoor dat in de gecombineerde smelt ook bij lagere ijzerconcentraties



Figuur 8.3 Vierkantsgolfvoltammogrammen geregistreerd bij 1473 K, $f = 20$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,45$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V en verschillende concentraties polyvalent metaalion : (1) 0,5 massa% Ni_2O_3 , (2) 2,5 massa% Fe_2O_3 , (3) 0,5 massa% Ni_2O_3 + 2,5 massa% Fe_2O_3 .

de tweede reductiestap van het ijzersysteem, namelijk tot metallisch ijzer, gedetecteerd wordt. Zowel in figuur 8.1 als 8.3 is nog een rug aanwezig bij een potentiaal vergelijkbaar met deze gerapporteerd in hoofdstuk 5 voor de reductie tot metallisch ijzer. Het samenvallen van de reductiegolven voor ijzer en nikkel en het uitbreiden van het potentiaalvenster komen ook duidelijk naar voor in de cyclische voltammogrammen. In figuur 8.4 zijn de curven voor een smelt met 1 massa% Ni_2O_3 en 10 massa% Fe_2O_3 weergegeven bij 1473 K en 100 mV s^{-1} . Hieruit blijkt dat bij hogere ijzerconcentraties de tweede reductiegolf voor ijzer ook negatiever komt te liggen. Dit kan wijzen op een andere toestand van het elektrodeoppervlak na de eerste reductiegolf dan het geval is indien slechts een van de twee polyvalente ionen in de smelt aanwezig is. Verder onderzoek is noodzakelijk om deze vaststellingen te kunnen verklaren. Het terugkerende deel van de cyclische voltammogrammen in figuur 8.2 en 8.4 toont evenmin een mogelijkheid om ijzer en nikkel in een smelt voltammetrisch te scheiden. Vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen van de kathodische naar de anodische limiet van het potentiaalvenster geven eenzelfde beeld met één oxidatiepiek. Dit alternatief opent niet onmiddellijk nieuwe perspectieven voor de simultane bepaling.



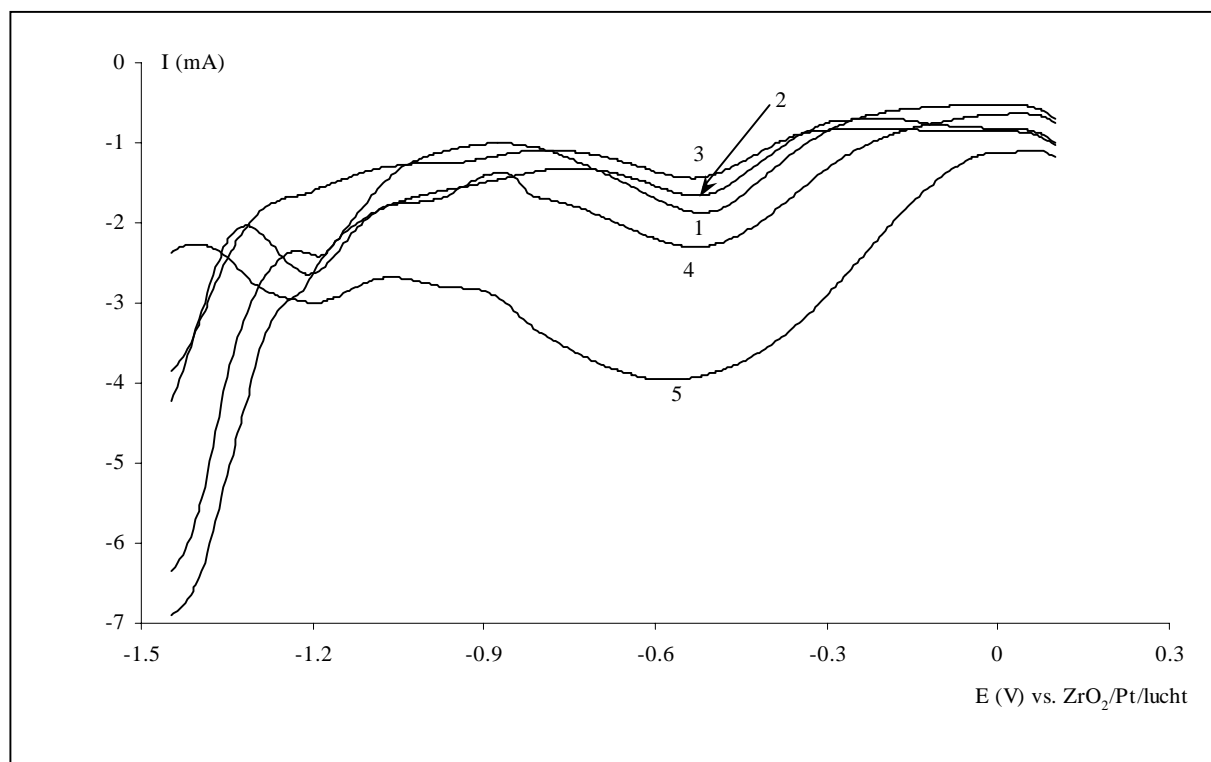
Figuur 8.4 Cyclische voltammogrammen opgenomen bij 1473 K, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $E_s = 0 \text{ V}$, $E_{\lambda,1} = -1,45 \text{ V}$, $E_{\lambda,2} = 0,2 \text{ V}$ en verschillende concentraties polyvalent metaalion : (1) 1 massa% Ni_2O_3 , (2) 10 massa% Fe_2O_3 , (3) 1 massa% Ni_2O_3 + 10 massa% Fe_2O_3 .

De piek in de vierkantsgolfvoltammogrammen van figuur 8.1 is niet volledig symmetrisch. Voor het ijzersysteem werd in hoofdstuk 5 een analoge vaststelling gedaan, doch voor een smelt met enkel ijzer wordt deze asymmetrie alleen waargenomen bij de hoogste concentraties en/of laagste onderzochte temperaturen. De verklaring voor de curven in figuur 8.1 is wellicht eenvoudiger. De piek is nu de sompiek van twee reductiereacties. Een licht verschillende piekpotentiaal is reeds voldoende om een zekere asymmetrie te bekomen. Bovendien is het geen sompiek van twee identieke reacties. Bij het ijzersysteem wordt één elektron uitgewisseld en bij het nikkelsysteem twee. Zoals blijkt uit voorgaande hoofdstukken en vergelijking (2.13) heeft dit een belangrijke impact op de piekbreedte. Dit effect gecombineerd met het niet perfect samenvallen van de piekpotentialen kan zeker de lichte asymmetrie in de curven van figuur 8.1 verklaren.

In tabel 8.1 zijn eveneens de waarden voor het kobaltsysteem in een smelt met 1 massa% Co_3O_4 bij 1473 K opgenomen. Op het eerste gezicht lijkt de combinatie van dit systeem met het ijzersysteem beter toegankelijk voor simultane detectie gezien de reductiereacties nu verder uit elkaar liggen. Bij deze bedenking dient er rekening mee gehouden te worden dat nu twee één-elektrontransferreacties plaatsgrijpen aan het elektrodeoppervlak. Uit vergelijking

(2.13) volgt dan dat voor een één-elektrontransfer bij de aangewende temperaturen het verschil tussen de piekpotentialen nog relatief klein is en een gescheiden detectie ook in dit geval weinig waarschijnlijk is. Bij enkele preliminaire testen met kobalt en ijzer in de smelt is gebleken dat het niet eenvoudig is een stabiel en reproduceerbaar signaal te bekomen. Dit resultaat laat de complexiteit van de combinatie ijzer-kobalt aanvoelen. Meerdere tussenstappen zijn nog vereist om deze combinatie volledig te kunnen karakteriseren.

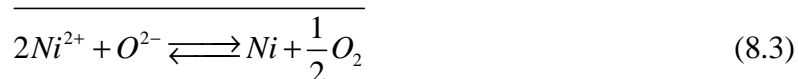
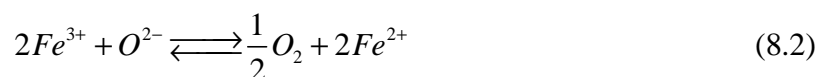
In voorgaande bespreking wordt aangehaald dat het voltammogram in de smelt met ijzer en nikkel toegevoegd, niet eenvoudig de samenstelling is van de curven bekomen in de smelten met deze metaalionen elk afzonderlijk. Verder toont figuur 8.3 dat de piekstroom bij $E_p = -0,52$ V vs. RE in de gecombineerde smelt duidelijk niet de som is van de piekstromen voor de smelten met één metaalion in dezelfde concentratie. Om deze vaststelling dieper te onderzoeken werd een meetreeks vooropgesteld waarin de ijzerconcentratie stelselmatig verhoogd wordt. In figuur 8.5 zijn de vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen bij 1473 K en 20 Hz in een smelt met 0,5 massa% Ni_2O_3 en concentraties aan Fe_2O_3 van 0,5 tot 10 massa% afgebeeld. Opmerkelijk in deze voltammogrammen is dat bij stijgende ijzerconcentratie de piekstroom bij $E_p = -0,52$ V vs. RE daalt tot een concentratie van 2,5



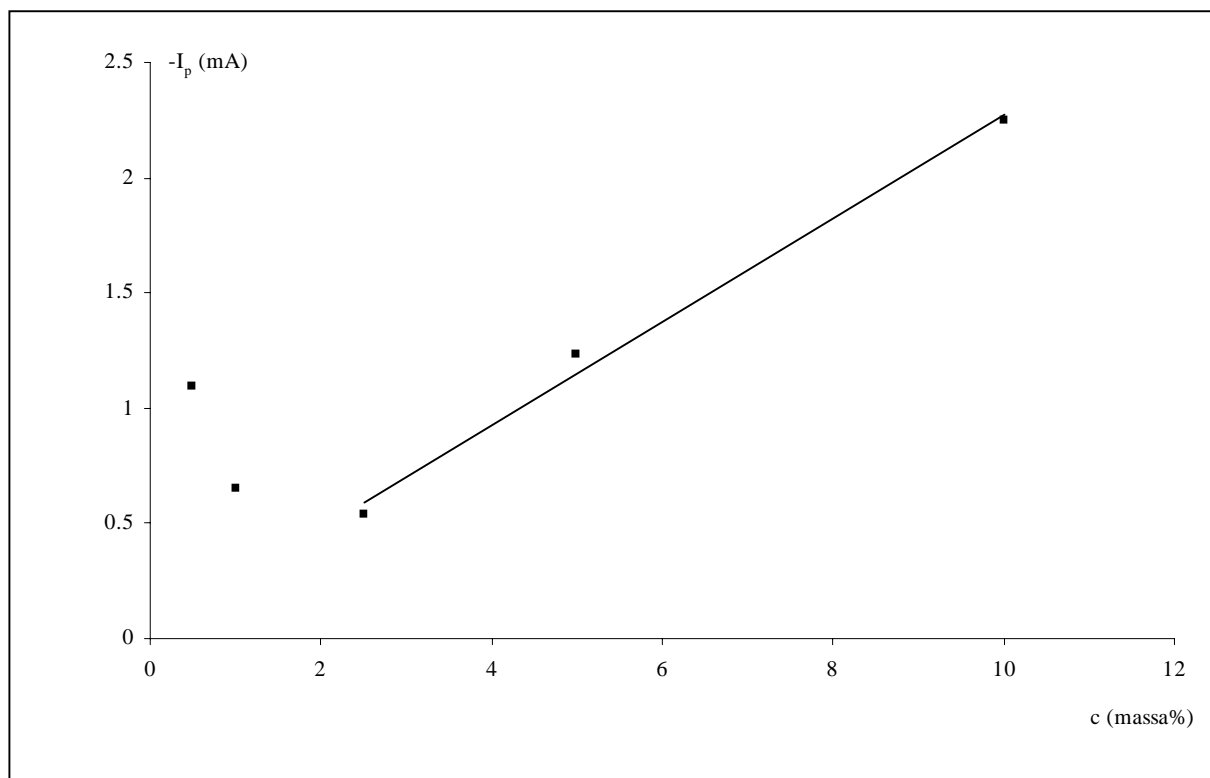
Figuur 8.5 Vierkantsgolfvoltammogrammen opgenomen bij 1473 K, $f = 20$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,45$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V, 0,5 massa% Ni_2O_3 en verschillende concentraties Fe_2O_3 , in massa% : (1) 0,5, (2) 1, (3) 2,5, (4) 5, (5) 10.

massa% Fe_2O_3 in de smelt om daarna pas te stijgen.

Om voor deze waarnemingen een mogelijke verklaring te vinden is het interessant de redoxreacties (1.1), (1.2) en (1.3) die gepostuleerd worden in de literatuur voor het emailleerproces opnieuw te bekijken. Reactie (1.3) stelt dat het Fe(II) in de smelt Ni(II) kan reduceren. Deze reactie zorgt ervoor dat minder Ni(II) in de smelt aanwezig is en in eerste instantie een stroomdaling logisch lijkt bij de reductiepotentiaal voor Ni(II) . Doch een equivalente hoeveelheid Fe_2O_3 wordt gevormd dat bij dezelfde potentiaal gereduceerd wordt aan de elektrode en een gelijke piekstroom kan om deze reden verwacht worden. Het gevormde Fe(III) is bij de aangewende temperaturen en in glas altijd in evenwicht met Fe(II) volgens reactie (4.1) daar het glas over een grote buffer van O^{2-} -ionen beschikt.

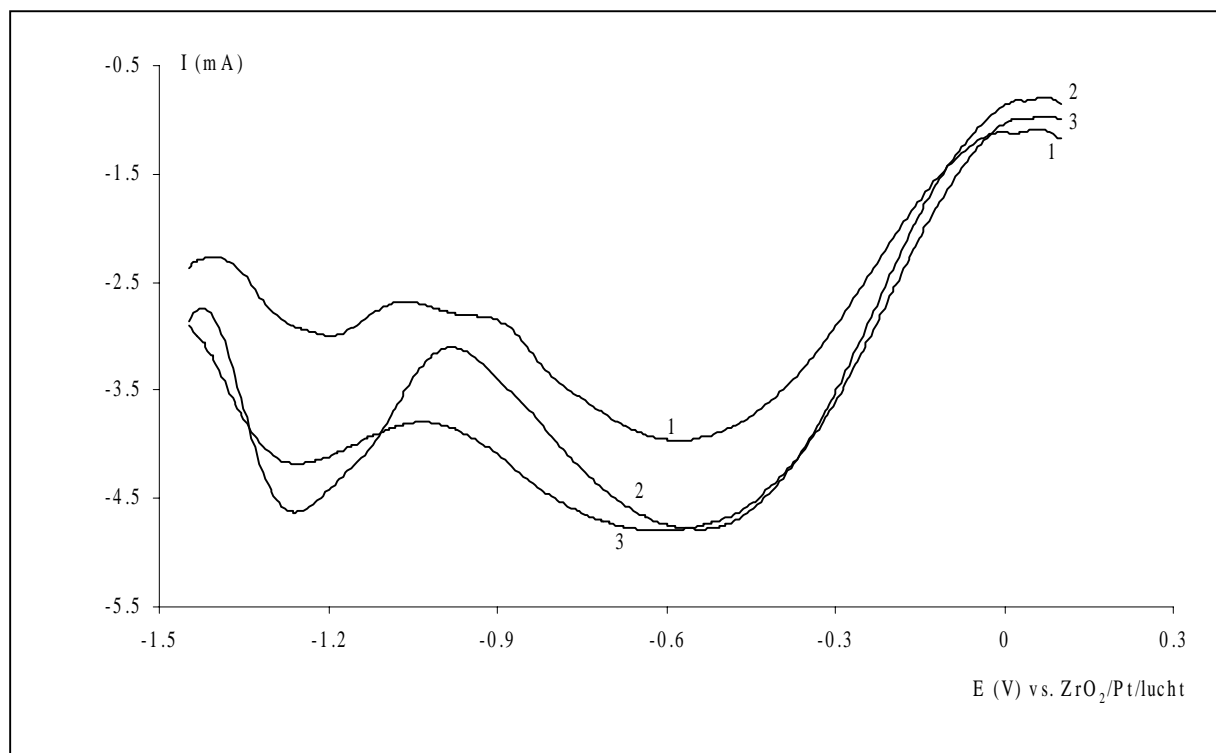


De vermelde reacties zijn samengevat in reactie (8.1), (8.2) en (8.3). In het beschreven reactieschema wordt Fe(II) niet verbruikt en kan als een katalysator opgevat worden voor de reductie van Ni(II) tot Ni(0) door de O^{2-} -ionen. De initiële daling van de piekstroom gevolgd door een stijging in functie van de concentratie bij $E_p = -0,52 \text{ V}$ vs. RE in figuur 8.5 zou kunnen verklaard worden door daling van de concentratie van Ni(II) en uiteindelijk uitputting van Ni(II) . In figuur 8.6 is de piekstroom bij $E_p = -0,52 \text{ V}$ vs. RE uitgezet in functie van de concentratie aan Fe_2O_3 voor de data van figuur 8.5. Uitputting van Ni(II) houdt in dat bij concentraties vanaf 2,5 massa% Fe_2O_3 de stroom volledig bepaald wordt door de reductie van Fe(III) tot Fe(II) . In hoofdstuk 5 wordt een lineair verband bekomen tussen de piekstroom en de concentratie voor deze reductiereactie van 1 tot 10 massa% Fe_2O_3 in de smelt. Indien de concentraties van Fe_2O_3 niet gecorrigeerd worden voor de hoeveelheid ijzer in het basisemail (zie tabel 4.1) dient na linearisatie van de meetpunten van 2,5 tot 10 massa% Fe_2O_3 volgens de standaardadditiemethode uit het snijpunt met de concentratie-as de hoeveelheid Fe_2O_3 in het basisemail bekomen worden. Met het beperkt aantal meetpunten in figuur 8.6 wordt op deze manier de concentratie Fe_2O_3 in het basisemail op 0,14 massa% geschat. Dit benadert goed de waarde van de onafhankelijke analyse, 0,12 massa%, gegeven in tabel 4.1. Dit resultaat ondersteunt de hypothese geformuleerd ter verklaring van het verloop van de piekstroom in figuren 8.5 en 8.6.

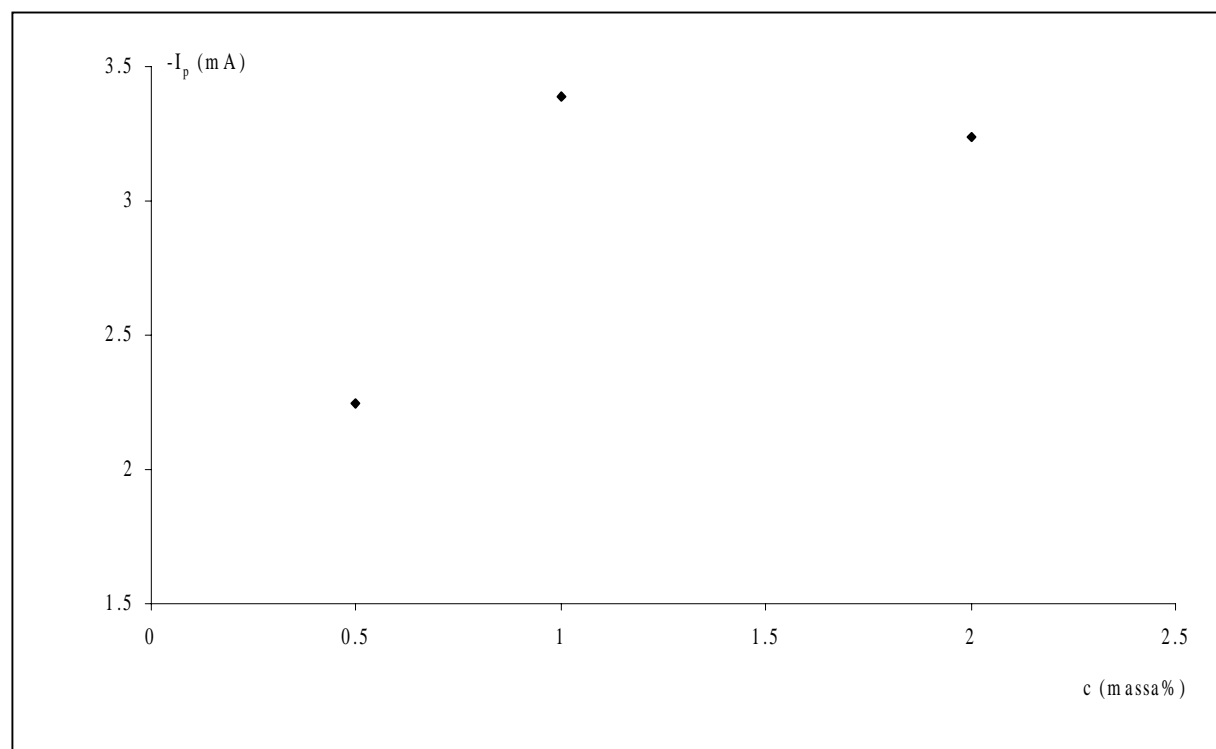


Figuur 8.6 Verband tussen de piekstroom en de concentratie aan Fe_2O_3 bij 1473 K voor een smelt met 0,5 massa% Ni_2O_3 bekomen via vierkantsgolfvoltammetrie, $f = 20$ Hz.

In een volgende reeks experimenten wordt de concentratie van nikkel in de smelt verhoogd. In figuur 8.7 zijn de vierkantsgolfvoltammogrammen bij 1473 K en 20 Hz in een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 en een concentratie aan Ni_2O_3 van 0,5 tot 2 massa% weergegeven. Deze figuur toont niet onmiddellijk de relatie tussen piekstroom bij $-0,52$ V vs. RE en concentratie aan Ni_2O_3 in de smelt gezien de ongelijke achtergrondstroom bij een potentiaal rond $0,05$ V vs. RE (zie ook hoofdstuk 6 en 7). De gecorrigeerde piekstromen zijn uitgezet in functie van de concentratie aan Ni_2O_3 in figuur 8.8. Voor 1 massa% Ni_2O_3 stijgt de piekstroom in vergelijking met zijn waarde bij een Ni_2O_3 -concentratie van 0,5 massa%, maar bij een concentratie van 2 massa% Ni_2O_3 daalt de piekstroom. De waarde blijft echter wel hoger dan deze voor 0,5 massa% Ni_2O_3 . De stroomstijging is in eerste instantie onverwacht. Bij de aangewende concentratie van Fe_2O_3 (10 massa%) lijkt het volgens voorgaande redenering logisch dat alle Ni(II) gereduceerd wordt volgens reactie (1.3) of (8.1) en een constante stroom zou gemeten worden bij toename van de nikkelconcentratie. Een belangrijke aanwijzing waarom het verwachte verloop niet plaatsvindt in de praktijk werd bekomen na de experimenten met 2 massa% Ni_2O_3 en 10 massa% Fe_2O_3 in de smelt. Zowel op het keramisch materiaal van de werkelektrode als op de kroeswand was een afzetting terug te vinden die



Figuur 8.7 Vierkantsgolfvoltammogrammen geregistreerd bij 1473 K, $f = 20$ Hz, $E_s = 0,1$ V, $E_e = -1,45$ V, $\Delta E_p = 0,050$ V, 10 massa% Fe_2O_3 en verschillende concentraties aan Ni_2O_3 , in massa% : (1) 0,5, (2) 1, (3) 2.



Figuur 8.8 Verband tussen de piekstroom bij $-0,515$ V vs. RE en de concentratie aan Ni_2O_3 bij 1473 K voor een smelt met 10 massa% Fe_2O_3 bekomen via vierkantsgolfvoltammetrie, $f = 20$ Hz.

metallisch van aard was. Deze vaststelling houdt een mogelijke verklaring van het verloop van de piekstroom in figuur 8.8 in. In de smelt met 1 massa% Ni_2O_3 en 10 massa% Fe_2O_3 wordt een stroomstijging waargenomen omdat reactie (8.1) mogelijk niet aflopend is. In hoofdstuk 6 werd geconcludeerd dat $\text{Ni}(0)$ niet noodzakelijk op de elektrode afzet bij reductie van Ni(II) aan de werkelektrode. Daarbij werd naar analogie van andere elementen aangenomen dat $\text{Ni}(0)$ in de smelt kan voorkomen. Indien de smelt nu verzadigd is met $\text{Ni}(0)$ door verhogen van de concentratie van Ni_2O_3 van 0,5 naar 1 massa%, wordt reactie (8.1) gehinderd en is ze niet aflopend. Dit houdt in dat Ni(II) aanwezig blijft in de smelt en kan gereduceerd worden aan het elektrodeoppervlak. Dit verklaart de waargenomen stroomverhoging. Deze stroomverhoging bedraagt ongeveer 1 mA voor een toename van 0,5 massa% Ni_2O_3 . In figuur 8.6 kan vastgesteld worden dat voor concentraties aan Fe_2O_3 hoger dan 2,5 massa% ongeveer 2 massa% Fe_2O_3 nodig is om een stroomtoename van 1 mA te verkrijgen. Om dit verschil te verklaren kan best de piekstroomverhouding bekeken worden, schematisch weergegeven in vergelijking (8.4).

$$\frac{I_{\text{Ni}}}{I_{\text{Fe}}} = \frac{kn_{\text{Ni}}^2 c_{\text{Ni}}}{k'n_{\text{Fe}}^2 c_{\text{Fe}}} \quad (8.4)$$

De constanten k en k' zijn zo goed als gelijk. Het verschil in de diffusiecoëfficiënten van Fe(III) en Ni(II) is immers te klein om de waargenomen verhouding (4/1) van de stromen voor een gelijke concentratie (b.v. 0,5 massa%) te verklaren. Bij gelijke concentratie (verschil in molecuulmassa is zeer klein, daarom kan massa% in voorbeeld blijven) wordt de verhouding van de stromen dus bepaald door de kwadraten van het aantal uitgewisselde elektronen. Voor nikkel is dit $2 e^-$, voor ijzer $1 e^-$. Dit levert approximatief de waargenomen stroomverhouding (4/1) op. Deze vaststelling ondersteunt eveneens de gestelde hypothesen. Indien nu 2 massa% Ni_2O_3 ingesmolten wordt, kan een oververzadiging van de smelt met $\text{Ni}(0)$ ontstaan. Verschillende factoren kunnen er dan voor zorgen dat het $\text{Ni}(0)$ zich afzet op b.v. de kroeswand. Door dit laatste proces zal het evenwicht van reactie (8.1) zich ook terug instellen. Nu blijft een lagere concentratie aan Ni(II) over in de smelt gezien de afzetting geïnitieerd wordt. Deze hypothese kan de lagere piekstroom in de smelt met 2 massa% Ni_2O_3 ten opzichte van de smelt met 1 massa% Ni_2O_3 verklaren. Een lagere concentratie Ni(II) blijft over in de smelt en dit stemt overeen met een lagere piekstroom die de som is van de reductie van Fe(III) en Ni(II) . Een steun voor de hypothesen betreffende de verklaring van de variatie van de piekstroom in functie van de ijzer- en nikkelconcentratie wordt ook gevonden in de literatuur over de hechting van email op staal zelf [8] en over kristallisatieprocessen bij afkoelen van glassmelten [36].

Tijdens de inbrand van email op staal is het oplossen van de ijzeroxidelaaag op de staalplaat, gevormd vóór het email vervloeit (zie hoofdstuk 1), een kritisch proces. Dit oplossen gaat gepaard met een enorme toename van de concentratie van het polyvalente ijzer in de emailaag. Een belangrijk resultaat dat volgt uit de metingen in de smelt met ijzer en nikkel is dat deze kritische parameter voor de hechting van email op staal met voltammetrische technieken zal kunnen gevolgd worden. De resultaten in figuur 8.5 vormen potentieel een interessant gegeven bij een eventuele latere start van experimenten aan een dunne-laagconfiguratie, zoals voorzien in de globale planning waarin dit werk kadert.

8.3 Besluit

Na de studie van de metaalionen ijzer, nikkel en kobalt afzonderlijk in een basisemail, werd overgegaan op een combinatie die in de praktijk voorkomt bij het emailleren van staal. In voorliggend werk werd er voor geopteerd om ijzer en nikkel samen in te smelten en dit systeem voltammetrisch te karakteriseren. De resultaten uit vorige hoofdstukken tonen dat zowel de simultane detectie van ijzer en nikkel als deze van ijzer en kobalt, de andere belangrijke combinatie voor emailleren van staal, niet zonder meer mogelijk is met voltammetrische technieken. De kenmerkende piekpotentialen en halfwaardepotentialen voor de reductie van ijzer, nikkel en kobalt liggen relatief dicht bij elkaar rekening houdend met de piekverbredingen als gevolg van de temperaturen nodig voor het werken in een gesmolten email.

In dit hoofdstuk worden aan de hand van cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie de stroom-potentiaalcurven bestudeerd bij variatie van zowel de ijzer- als de nikkelconcentratie. Het onderzochte concentratie-interval voor ijzer gaat van 0,5 tot 10 massa% Fe_2O_3 en voor nikkel van 0,5 tot 2 massa% Ni_2O_3 in de smelt. Voor de variatie van de piekstroom bij $E_p = -0,52 \text{ V vs. RE}$ in de vierkantsgolfvoltammogrammen in functie van de ijzerconcentratie kon aan de hand van de literatuur betreffende het emailleerproces een hypothese vooropgesteld worden die coherent is met de experimentele data bekomen bij de variatie van de nikkelconcentratie.

Hier kan besloten worden dat een volledige karakterisering van de combinatie van de polyvalente metaalionen ijzer en nikkel in een smelt een uitgebreidere studie vergt. Binnen het tijdsbestek van dit werk kon enkel een aanzet gegeven worden tot de studie van dit

probleem. De reeds bekomen resultaten geven wel duidelijke aanwijzingen voor de oriëntatie van verdere studies en tonen dat een belangrijke parameter voor de hechting van email op staal, namelijk de concentratietoename van het polyvalente ijzer in de emaillaag, met behulp van voltammetrische technieken zal kunnen gevolgd worden.

Hoofdstuk 9

Samenvatting en besluit

Het elektrochemisch karakter van de hechttingsreacties van email op staal, samen met de vaststelling dat het hechttingsmechanisme niet ten gronde begrepen wordt, vormde de aanleiding voor de in het voorliggend werk behandelde fundamentele studie van polyvalente metaalionen betrokken in het emailleerproces. Dit fundamenteel onderzoek heeft tevens een groot praktisch belang vermits het emailleren van staal nog hoofdzakelijk op empirie gesteund is. Een bijkomende uitdaging lag in het email zelf met betrekking tot het realiseren van een configuratie voor cel en elektroden die toelaat voltammetrische experimenten door te voeren in een gesmolten silicaatfase bij temperaturen van 1000 tot 1500 K.

In dit proefschrift wordt de aandacht toegespitst op de polyvalente metaalionen ijzer, nikkel en kobalt, die een sleutelrol blijken te spelen bij de hechting van een email op staalplaat. Meer bepaald wordt de elektroreactiviteit van deze metaalionen elk afzonderlijk en de combinatie ijzer-nikkel onderzocht. Hiervoor wordt een elektrodemateriaal uitgekozen dat inert blijft onder de aangewende experimentele condities, o.a. temperatuurgebied van 1000 tot 1500 K, gesmolten silicaatmilieu, oxiderende atmosfeer. Slechts een gering aantal materialen beantwoordt aan deze vereiste. Onder de experimentele condities van deze studie blijkt platina met een hoge zuiverheidsgraad de beste keuze. Omdat dit elektrodemateriaal voor het gestelde doel uitstekende resultaten oplevert, werd geen extensieve vergelijkende studie van diverse elektrodematerialen uitgevoerd binnen dit werk.

Een eerste belangrijk en relatief tijdrovend onderdeel van dit onderzoek vormde de ontwikkeling van een geschikte experimentele configuratie. Gezien het feit dat de met het hechttingsmechanisme geassocieerde processen zich afspelen bij temperaturen van 1000 tot 1500 K in een gesmolten silicaatfase onder oxiderende omstandigheden, diende elk onderdeel van de elektrochemische opstelling apart bekeken en aangepast te worden zodat een betrouwbare en robuuste configuratie bekomen wordt die een zo nauwkeurig mogelijke analyse van de elektrontransferreacties toelaat. Om ruisvrije meetresultaten te behalen is gebleken dat omschakelen van de wisselspanningsvoeding van de oven naar een gelijkspanningsbron gecombineerd met een continue PID-temperatuurregeling de beste resultaten geeft. Voor de referentie-elektrode wordt geopteerd voor een yttrium gestabiliseerde ZrO_2/Pt /lucht-elektrode. Een relatief eenvoudige constructie bleek zeer stabiele en reproduceerbare elektrodesignalen over het volledige temperatuurinterval op te leveren, ook bij langdurige experimenten.

Voor de werkelektrode werd een voor gesmolten glasmilieu totaal nieuwe configuratie ontwikkeld, namelijk een ingelegde schijfelektrode. Hiermee worden de meeste nadelen, verbonden aan de draadelektrode die doorgaans aangewend wordt in de literatuur voor dit milieu, eenvoudig vermeden en nieuwe mogelijkheden gecreëerd met betrekking tot de bruikbare elektrochemische analysemethoden. Meer bepaald vormt immers binnen dit werk het ontwerp, de ontwikkeling en het uittesten van een roterende schijfelektrodeconfiguratie voor een gesmolten silicaatmilieu een belangrijke uitdaging zowel op technisch al fundamenteel vlak. Naast de configuratie van de werkelektrode situeren de modificaties zich vooral op het vlak van de fixatie van de tegen- en werkelektrode, de stabiele uitlezing van de elektroderespons en instelling en uitlezing van de rotatiesnelheid. De roterende schijfelektrodeconfiguratie maakte ook een studie van de viscositeit van de smelt in functie van de temperatuur noodzakelijk met het oog op het schatten van het benodigde motorvermogen en de grens van mechanische stabiliteit van het keramisch materiaal van de werkelektrode.

Vooraleer met de elektrochemische studie van de polyvalente metaalionen wordt aangevangen, worden inleidende experimenten ondernomen met als doel de selectie van een relatief eenvoudig en zo mogelijk representatief basisemail. Door vergelijking van een groot aantal samenstellingen van emails, kon een basissamenstelling uitgekozen worden waarvan in één insmeltproces op semi-industriële schaal een voldoende grote hoeveelheid bereid wordt

voor het volledige doctoraatsonderzoek. Op deze manier staat voor alle experimenten een “solvent” ter beschikking met dezelfde eigenschappen. Een grondige voltammetrische studie van dit basisemail laat toe de mogelijke elektrode reacties van het “solvent” te identificeren. De analyse van de bekomen voltammogrammen zorgt ervoor dat in een later stadium van het onderzoek de elektrode reacties van de ingesmolten polyvalente metaalionen eenvoudig toegewezen kunnen worden. Via deze studie van het basisemail kwam ook het aanwendbare potentiaalvenster naar voor. Als anodische rand van het potentiaalvenster wordt de oxidatie van O^{2-} -ionen uit het glasnetwerk tot zuurstofgas gepostuleerd. Voor de kathodische rand wordt de reductie van siliciumionen uit het glasnetwerk tot elementair silicium aangenomen. Bij elke onderzochte temperatuur is het potentiaalvenster minstens 1,5 V breed in het gekozen basisemail aan een werkelektrode uit platina.

Het eerste polyvalent metaalion dat in het basisemail ingesmolten werd, is ijzer. Dit polyvalent element komt in het grondemail op staalplaat voor in zeer hoge concentraties als gevolg van de sterke oxidatie van het staal bij de inbrandtemperatuur in de oxiderende ovenatmosfeer. Vandaar dat in dit werk gehalten tot 10 massa% Fe_2O_3 onderzocht werden. Met behulp van cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie aan een statische schijfelektrode werden de elektrode reacties geanalyseerd en hypothesen vooropgesteld betreffende de aard van de optredende reacties. De reductie van Fe(III) verloopt in twee stappen. De hypothesen geformuleerd op basis van de elektrochemische resultaten werden op dit punt ondersteund met behulp van een aantal onafhankelijke methoden, meer bepaald oppervlakanalyse-technieken. Uit dit onderzoeksgedeelte blijkt duidelijk dat vierkantsgolfvoltammetrie meer geëigend is voor het gesmolten silicaatmilieu en de temperaturen van 1000 tot 1500 K. Ook bij de analyse van de reversibiliteit van het ijzersysteem en de deductie van transportdata komt de hogere resolutie en uitstekende gevoeligheid van vierkantsgolfvoltammetrie naar voor. Voor de variatie van de diffusiecoëfficiënt in functie van de temperatuur wordt met de data bekomen via vierkantsgolfvoltammetrie een Arrhenius-type verband afgeleid.

Bij de kwantitatieve bepaling wordt met beide aangewende technieken een lineair verband bekomen tussen karakteristiek stroomsignaal en de hoeveelheid ijzer in de smelt over het volledige onderzochte concentratie-interval. Gezien de betere gevoeligheid en veel lagere detectielimiet biedt vierkantsgolfvoltammetrie de beste perspectieven voor accurate concentratiebepaling van ijzer in een emailsmelt. Een nadeel van deze laatste bepalingsmethode is dat ze inherent discontinu is. Ook bij de hoogste aanwendbare

vierkantsgolffrequentie zal er altijd een zekere dode tijd zijn tussen twee opeenvolgende metingen.

Een alternatieve configuratie, die mogelijkheden schept met betrekking tot een continue bepalingmethode, is de roterende schijfelektrode. Hiermee kunnen tijdonafhankelijke elektrodesignalen bereikt worden. De implementatie voor toepassing van een dergelijke configuratie in silicaatsmelten die zich bevinden in een ovenkamer, wordt in dit werk gerealiseerd en uitgetest met het ijzersysteem in het basisemail. Een eerste opmerkelijke vaststelling is dat bij de aangewende rotatiesnelheden van 100 tot 1500 rpm ongeveer 150 s noodzakelijk zijn vooraleer een steady-state stroomsignaal bereikt wordt. De viscositeit van de smelt en de diffusiesnelheid van de elektroactieve bestanddelen liggen wellicht aan de basis hiervan. Om deze reden is chronoamperometrie gecombineerd met een enkele of meerdere potentiaalstappen de meest aangewezen analysemethode voor onderzoek met de roterende schijfelektrode in glassmelten. De geldigheid van de vergelijking van Levich kon aangetoond worden uit onderzoek naar de rotatieafhankelijkheid en concentratieafhankelijkheid van de bekomen limietstromen.

De roterende schijfelektrode biedt naast de kwantitatieve bepaling ook een alternatieve methode voor de bepaling van o.a. de diffusiecoëfficiënt van het elektroactieve bestanddeel. Bovendien kunnen de actuele concentraties van de componenten van een redoxkoppel in de smelt uit de limietstromen geschat worden indien aangenomen wordt dat de diffusiecoëfficiënten voor beide componenten gelijk zijn. Dit is een belangrijk nieuw gegeven in de elektrochemische analyse van glassmelten. Waar bij vierkantsgolfvoltammetrie aangenomen wordt dat een signaal bekomen wordt evenredig met de totale concentratie van beide componenten van het onderzochte redoxkoppel, wordt met deze configuratie een signaal gevonden dat evenredig is met de concentratie van één component van het redoxkoppel. Hierdoor wordt een belangrijke parameter voor glassmelten, namelijk de verhouding van de componentconcentraties van een redoxkoppel rechtstreeks toegankelijk.

Naast het polyvalente ijzer speelt nikkel of kobalt een cruciale rol in de hechting van email op staal. In de twee volgende fasen van dit onderzoek werden nikkel en kobalt afzonderlijk ingesmolten in het basisemail in een concentratie-interval dat de aangewende hoeveelheden onder reële emailleercondities volledig omvat. Met cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie kunnen, ondersteund waar nodig met oppervlakanalysetechnieken, voor beide hechttoxiden de

elektrodereacties geïdentificeerd worden. Voor beide elementen werd één reductiegolf en corresponderende oxidatiegolf waargenomen. Voor kobalt bleken deze reacties afkomstig te zijn van het Co(II)/Co(I)-systeem in tegenstelling met wat in de literatuur algemeen wordt aangenomen. Diepgaande analyse van de data toont dat de redoxreacties van beide polyvalente metaalionen reversibel zijn en de diffusiecoëfficiënten volgens een Arrhenius-verband verlopen in het beschouwde temperatuurinterval. Voor nikkel wordt zowel met de non-steady-state als met de steady-state technieken een lineair verband gevonden tussen de concentratie en het karakteristieke stroomsignaal over het volledige onderzochte concentratie-interval. Voor kobalt wordt met de statische en roterende schijfelektrode een lineair verband bekomen tot een concentratie van 2 massa% Co_3O_4 . Voor de hoogste bestudeerde concentraties wordt een afwijking vastgesteld.

In verband met naar combinaties van het polyvalente ijzer met een hechtoxide, wordt de combinatie ijzer-nikkel bestudeerd. Zoals de resultaten uit het onderzoeksgedeelte waarin deze elementen elk afzonderlijk bestudeerd werden lieten vermoeden, blijkt dat zowel de simultane detectie van ijzer en nikkel als deze van ijzer en kobalt, niet zonder meer mogelijk is met voltammetrische technieken. Dit is het gevolg van het feit dat de potentiaalgebieden voor de reductie van ijzer, nikkel en kobalt relatief dicht bij elkaar liggen rekening gehouden met de piekverbreding als gevolg van de temperaturen nodig voor het werken in gesmolten email. Aan de hand van cyclische en vierkantsgolfvoltammetrie wordt het voltammetrisch gedrag van smelten met ijzer en nikkel geanalyseerd in functie van de concentratie van beide elementen en hypothesen geformuleerd betreffende het reactiemechanisme. De volledige karakterisering van de combinatie ijzer-nikkel vergt een uitgebreidere studie dan hier mogelijk was. Toch tonen de reeds bekomen resultaten aan dat een belangrijke parameter voor de hechting van email op staal, namelijk de concentratievariatie van het polyvalente ijzer, met voltammetrische technieken toegankelijk is en geven ze duidelijke aanwijzingen voor de oriëntatie van verder onderzoek.

Samengevat kan gesteld dat dit doctoraatsonderzoek heeft geleid tot een fundamenteel basisinzicht in de elektroreactiviteit van de polyvalente metaalionen ijzer, nikkel en kobalt in een emailsmelt. Deze elementen spelen een cruciale rol bij het inbranden van email op staal. Dit werd mede mogelijk gemaakt door het feit dat een niet eerder aangewende elektrodeconfiguratie voor onderzoek in gesmolten glasfasen, namelijk een roterende schijfelektrode, werd ontwikkeld, uitgetest en positief geëvalueerd. Deze configuratie biedt

alternatieve en meer directe analysemogelijkheden voor kritische karakteristieken van glassmelten en ingebouwde polyvalente elementen en opent perspectieven met het oog op continue bepaling en controle van de concentratie aan polyvalente metaalionen in glassmelten.

Chapter 10

Summary and conclusions

The electrochemical character of the binding reactions of enamel on steel, together with the observation that the exact binding mechanism is not fully understood, lead to this fundamental study of the polyvalent metal ions involved in the enamelling process. This fundamental investigation also has an important practical impact because the enamelling of steel is still principally based on empiricism. An additional challenge was found in the enamel itself, with regard to the implementation of a cell and electrode configuration that allows carrying out voltammetric experiments in a molten silicate phase at temperatures of 1000 up to 1500 K.

In this dissertation, the attention was fixed on the polyvalent metal ions of iron, nickel and cobalt, which showed to play a key role in the binding of enamel on steel sheet. In particular, the electroreactivity of these metal ions was investigated for each one separately and for the combination iron-nickel. For this purpose an electrode material was selected that remains inert under the applied experimental conditions such as temperatures from 1000 up to 1500 K, molten silicate environment and an oxidising atmosphere. Only a few materials meet these requirements. High purity platinum proved to be the best option under the experimental conditions used in this work. As this electrode material yields excellent results for the intended purpose, no additional extensive comparative study of various electrode materials was performed within this work.

The development of an appropriate experimental configuration formed a first important and time-consuming part of this investigation. The processes associated with the binding

mechanism occur at temperatures of 1000 up to 1500 K in a molten silicate phase under an oxidising atmosphere. Subsequently, each component of the electrochemical set-up had to be reconsidered and adapted in order to obtain a reliable and solid configuration, which allows accurate analysis of the electron transfer reactions. Replacing the furnace AC power supply by DC source, combined with a continuous PID temperature control unit proved to result in noise free experimental data. As reference electrode an yttria stabilised $\text{ZrO}_2/\text{Pt}/\text{air}$ electrode with a relatively simple construction and very stable and reproducible electrode signals in the entire temperature interval, also during long-term measurements, proved to be the best option.

For the working electrode a totally new configuration for this environment was developed, namely an inlaid disc electrode. Most disadvantages typical of a wire electrode, described in literature for the environment under study, were avoided easily with this type of electrode and new possibilities were created, with respect to the applicable electrochemical analysis methods. In particular, the design, development and testing of a rotating disc electrode for use in molten silicate phases was an important challenge technically as well as fundamentally in this study. Apart from the configuration of the working electrode, the modifications were concentrated mainly on the fixation of the counter and working electrode, the capturing of a stable electrode response and the regulation and read-out of the rotation rate. The rotating disc electrode also necessitated a study of the melt viscosity as a function of the temperature to estimate the required engine power and the limit of mechanical stability of the working electrode material.

Prior to the electrochemical study of the polyvalent metal ions, preliminary experiments were carried out in view of selecting a relatively simple and, if possible, representative primary enamel. Comparing a large number of enamel compositions, a primary composition could be selected. During one melting-in procedure on semi-industrial scale, a sufficiently large amount of the primary enamel was prepared for the entire investigation. In this way, a “solvent” was available with the same properties for all experiments. A voltammetric study of this primary enamel allowed identifying the possible electrode reactions of the “solvent”. The analysis of the resulting voltammograms makes sure that in a subsequent stage of the investigation the electrode reactions can be easily attributed to the polyvalent metal ions. From this study of the primary enamel, also the available potential window was derived. As anodic limit of this window, the oxidation of O^{2-} -ions of the glass network to oxygen gas is postulated. For the cathodic limit evidence was found that the reduction of silicon ions of the

glass network to elemental silicon is involved. At each temperature studied, the potential window at a platinum working electrode amounts to at least 1.5 V in the primary enamel.

The first polyvalent metal ion that was melted into the primary enamel was iron. In enamel on steel sheet this element occurs in rather high concentrations due to the strong oxidation of the steel at the burning-in temperature in the oxidising atmosphere of the furnace. For this reason, quantities of up to 10 mass% Fe_2O_3 were investigated in this study. Using cyclic and square wave voltammetry at a static disc electrode, it was possible to analyse the electrode reactions and formulate hypotheses concerning their nature. In the reduction of Fe(III) two steps can be distinguished. The hypotheses postulated on the basis of the electrochemical results were supported at this point by a number of independent analysis methods, especially surface analysis techniques. This part of the investigation showed clearly that square wave voltammetry is the most appropriate voltammetric technique for use in a molten silicate environment at temperatures of 1000 up to 1500 K. Also the analysis of the reversibility of the iron system and the deduction of transport data demonstrated the higher resolution and excellent sensitivity of square wave voltammetry. Furthermore, from the square wave data, an Arrhenius type correlation was found for the variation of the diffusion coefficient as a function of temperature. Both voltammetric techniques used result into a linear relationship between the characteristic current signal and the amount of iron in the melt over the entire concentration range studied. Nevertheless, the higher sensitivity and much lower detection limit of square wave voltammetry offer the best perspectives for accurate concentration determination of iron in molten enamel. A disadvantage of this quantitative analysis method based on voltammetry is its inherent discontinuity. Even at the highest applicable square wave frequency, there will be a certain delay between two successive measurements.

An alternative configuration, which creates possibilities with regard to a continuous method for concentration determination, is the rotating disc electrode. This technique allows attaining time independent electrode signals. The implementation for application of this configuration in silicate melts, located in a furnace chamber, was realised during this study and investigated using the polyvalent iron in the primary enamel. A striking observation was that at the applied rotation rates of 100 up to 1500 rpm, about 150 s were necessary to achieve a steady state current signal. The viscosity of the melt and diffusion rate of the electroactive species are supposed to account for this result. Chronoamperometry in combination with a single or multiple potential steps proved to be the most appropriate analysis method for studies with the

rotating disc electrode in glass melts. The validity of the Levich equation was shown from the investigation of the rotation and concentration dependence of the obtained limiting currents. Besides for the quantitative determination of concentrations, the rotating disc electrode also offers an alternative method for the determination of the diffusion coefficient of the electroactive species. Especially, the actual concentrations of the components of the redox system can be estimated, if it is assumed that the diffusion coefficients of both components are equal. This is an important new result in the electrochemical analysis of glass melts. Whereas square wave voltammetry gives rise to a signal that is proportional to the total concentration of both components of the redox couple present, the signal of the new configuration is proportional to the concentration of one component of the redox system. The important parameter for glass melts, namely the ratio of the component concentrations of a redox system, is now directly accessible.

The other crucial elements involved in the binding of enamel on steel are nickel and cobalt. In the next two stages of this study, nickel and cobalt were each separately melted into the primary enamel in a concentration range that covers the quantities used under real enamelling conditions. With cyclic and square wave voltammetry, supported by surface analysis techniques if necessary, the electrode reactions were characterised for both elements. One reduction wave and corresponding oxidation wave were detected in both cases. Thorough analysis showed that the electrode reactions were reversible and that the diffusion coefficients change according to an Arrhenius relationship in the considered temperature interval. A linear correlation was found between the concentration and the characteristic current signal for nickel with non steady state as well as steady state techniques over the entire concentration range studied. Cobalt showed a linear relationship only up to a concentration of 2 mass% Co_3O_4 with static and rotating disc electrode. The highest concentrations deviate considerably from the linear dependency.

In the investigation of combinations of the polyvalent iron and a binding oxide, the combination iron-nickel was selected for further study. The results obtained with the elements separately present in the melt predict that neither the simultaneous detection of iron and nickel nor that of iron and cobalt will be possible with voltammetric techniques if their behaviour remains unchanged when present together. The characteristic potentials for the reduction of iron, nickel and cobalt ions are relatively similar when the peak broadening as a result of the temperature required for measuring in molten silicates is taken into account. On the basis of

cyclic and square wave data, the voltammetric behaviour of melts with iron and nickel together was analysed as a function of the concentration of both elements and hypotheses were formulated concerning its nature. The complete characterisation of the combination iron-nickel requires a more extensive treatment than was possible in this study. However, the present results give clear indications for the orientation of future investigations and show that an important parameter in the binding of enamel on steel, namely the concentration variation of the polyvalent iron, is accessible with voltammetric techniques.

As a conclusion, it may be stated that this study has led to a fundamental insight in the electroreactivity of the polyvalent metal ions iron, nickel and cobalt in enamel melts, which play a crucial part during the binding process of enamel on steel. Also an electrode configuration not used before in the study of molten glass phases, i.e. a rotating disc electrode, was developed, tested and positively evaluated. It was shown that this configuration offers the possibility for alternative and more direct analysis methods for critical characteristics of glass melts and built-in polyvalent elements. It opens also new perspectives for continuous determination and control of the concentration of polyvalent metal ions in glass melts.

Literatuurlijst

- [1] Winkler Prins, *Technische Encyclopedie*, vol. 3, Elsevier, Amsterdam-Brussel, 1976, 105-6.
- [2] Csaki, P.; Dietzel, A. *Glastech. Ber.* **18**(2), 1940, 33-45.
- [3] Csaki, P.; Dietzel, A. *Glastech. Ber.* **18**(3), 1940, 65-9.
- [4] Didtschenko, R.; Rochow, E., G. *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1954, 3291-4.
- [5] De Backer, A. *Maandbl. Belg. Ver. Oppervlaktetech. Met.* **3**, 1987, 9-15.
- [6] Kyri, H. *Handbüch für Bayer-Email*, Bayer Rickmann GmbH, Köln, 1985.
- [7] Kyri, H. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, vol. 10, Ullmanns, Berlin, 1976.
- [8] Dietzel, A. *Emaillierung: Wissenschaftliche Grundlagen und Grundzüge der Technologie*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1981.
- [9] Cooke, F. *Inst. Vitreous Enamellers Bull.* **13**(8), 1962, 57-63.
- [10] Van Dijk, A., W.; Du Mortier, J., W. *Cursus Email*, Vereniging voor Oppervlakte-technieken van Materialen (VOM), 4^{de} uitgave, 1993.
- [11] Petzold, A.; Pöschmann, H. *Email und Emailliertechnik*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig-Stuttgart, 1992.
- [12] Hennicke, H., W.; Kuhlmann, B. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **3**, 1986, 25-52.
- [13] Heidenbluth, H., D.; Gernscheid, H., G.; Göhausen, H., J. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **12**, 1978, 159-74.
- [14] Basso, S.; Pian, E., D. *Metallreinigung* **9**, 1990, 109-12.
- [15] Schäfer, W. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **9**, 1961, 25-34.
- [16] Hoffmann, H.; Zybelle, P. *Metalloberfläche* **7**, 1986, 274-9.
- [17] Engelhardt, Th.; Reijnen, P.; Hellkuhl, L.; Kaup, F. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **4**, 1990, 37-48.

- [18] Hiller, L. *Haftung von Emails auf Sondermetallen und legierungen*, Dissertation Dr. Rer. Nat., Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1995.
- [19] Dietzel, A. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **27**, 1979, 6-10.
- [20] Kimpel, R., F.; Cook, R., L. *J. Am. Ceram. Soc.* **33**, 1950, 57-62.
- [21] King, B., R.; Tripp, H., P.; Duckworth, W., H. *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 1959, 504-25.
- [22] Cline, R., W.; Fulrath, R., M.; Pask, J., A. *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 1961, 423-28.
- [23] Dietzel, A. *Glastech. Ber.* **24**, 1951, 263-68.
- [24] Dietzel, A. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **16**, 1968, 27-31.
- [25] Petzold, A.; Lange, J.; Betzer, H. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **3**, 1955, 87-94.
- [26] Schütze, M. *Corrosion and Environmental Degradation*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [27] Bühler, H., E.; Homann, H.; Leontaritis, L. *Arch. Eisenhüttenwes.* **38**(7), 1967, 555-60.
- [28] Podestà, W. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **9**, 1989, 117-28.
- [29] Weirauch, D., F. *Am. Cer. Soc. Bull.* **57**, 1978, 420-23.
- [30] Bhat, V., K.; Manning, Ch., R. *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 1973, 455-58.
- [31] Voss, E. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **12**, 1987, 153-64.
- [32] Podestà, W. *Zwei-Schicht-ein-Brand-Emaillierung*, Emailtechnischer Kursus, Iserlohn, 1996.
- [33] Ecker, K.; Papp, B.; Ernsthofer, G.; Giedenbacher, B. *Mitt. Ver. Dtsch. Emailfachleute* **11**, 1981, 143-56.
- [34] Shelby, J., E. *Introduction to glass science and technology*, The royal society of chemistry, Cambridge, 1997.
- [35] Oel, H., J.; Schaeffer, H., A. *Glas : Leitfaden zur Vorlesung Glas und Keramik II*, Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Werkstoffwissenschaften, Erlangen, 1981.
- [36] Scholze, H. *Glas : Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 1988.
- [37] Zachariasen, W., H. *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1932, 3841-51.
- [38] Zachariasen, W., H. *Glastech. Ber.* **11**, 1933, 120-23.
- [39] Lebedev, A., A. *Bull. Acad. Sci. USSR Ser. Phys.* **4**, 1940, 584-87.
- [40] Bockris, J., O'M.; Reddy, A., K., N. *Modern Electrochemistry*, vol. 1 chap. 5, Plenum, New York, 1998.
- [41] Weeks, R., A. *J. Non-cryst. Solids* **73**, 1985, 103-12.
- [42] Cooper, A., R. *J. Non-cryst. Solids* **49**, 1982, 1-17.

- [43] Simonis, F. *NCNG-Glascursus*, TPD-TNO in samenwerking met de gezamenlijke Nederlandse Glasindustrieën, 1990.
- [44] Barton, J., L.; Banner, D.; Caurant, D.; Pincemin, F. *Proc. 16th Int. Congr. on Glass Madrid* **6**, 1992, 215-20.
- [45] Scholze, H. *Proc. 8th Int. Congr. on Glass Sheffield* 1968, 69-83.
- [46] Scholze, H.; Mulfingher, H., O.; Franz, H. *Tech. Pap. 6th Int. Congr. on Glass Washington D.C.* 1962, 230-48.
- [47] Sasabe, M.; Goto, K., S. *Metall. Trans.* **5**, 1974, 2225-33.
- [48] Schreiber, H., D. *Diff. Def. Data* **53-54**, 1987, 345-50.
- [49] Beerkens, R., G., C. *Glastech. Ber.* **63K**, 1990, 222-42.
- [50] Toop, G., W.; Samis, C., S. *Can. Met. Quart.* **1**, 1962, 129-52.
- [51] Bach, H.; Baucke, F., G., K.; Krause, D. *Electrochemistry of Glasses and Glass Melts, including Glass Electrodes*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2001.
- [52] Baucke, F., G., K. *High-temperature sensors for oxidic glass-forming melts*, in *Sensors. A Comprehensive Survey, Chemical and Biochemical Sensors*, vol. 3, ed. by Göpel W. et al., VCH, Weinheim, 1992, 1155-80.
- [53] Paul, A.; Douglas, R., W. *Phys. Chem. Glasses* **6**(6), 1965, 212-15.
- [54] Johnston, W., D. *J. Am. Chem. Soc.* **48**(4), 1965, 184-90.
- [55] Krol, D., M.; Rommers, P., J. *Glass Technol.* **25**(2), 1984, 115-18.
- [56] Lux, H. *Z. Elektrochem.* **45**, 1939, 303-9.
- [57] Flood, H.; Förland, T. *Acta Chem. Scand.* **1**, 1947, 592-604.
- [58] Krämer, F., W. *Glastech. Ber.* **63K**, 1990, 243-52.
- [59] Sun, K., H. *Glass Ind.* **29**, 1948, 73-74.
- [60] Holmquist, S. *Phys. Chem. Glasses* **9**, 1968, 32-34.
- [61] Franz, H. *J. Can. Ceram. Soc.* **38**, 1969, 89-93.
- [62] Krämer, F., W. *Glastech. Ber.* **64**, 1991, 71-80.
- [63] Guggenheim, E., A. *J. Phys. Chem.* **33**, 1929, 842-49.
- [64] Jeddelloh, G. *Phys. Chem. Glasses* **25**, 1984, 163-64.
- [65] Dietzel, A. *Z. Elektrochem.* **48**, 1942, 9-23.
- [66] Sun, K., H. *Glass Ind.* **29**, 1948, 98.
- [67] Duffy, J., A.; Ingram, M., D. *J. Non-cryst. Solids* **21**(3), 1976, 373-410.
- [68] Duffy, J., A.; Ingram, M., D. *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1971, 6448-54.
- [69] Duffy, J., A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1993, 3961-70.

- [70] Johnston, W., D. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**(4), 1964, 198-201.
- [71] Johnston, W., D.; Chelko, A. *J. Am. Ceram. Soc.* **49**(10), 1966, 562-4.
- [72] Majumdar, R.; Lahiri, D. *J. Am. Ceram. Soc.* **58**(3-4), 1975, 99-101.
- [73] Pyare, R.; Nath, P. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**(11), 1982, 549-54.
- [74] Lee, J-H.; Brückner, R. *Glastech. Ber.* **55**(11), 1982, 219-27.
- [75] Lee, J-H.; Brückner, R. *Glastech. Ber.* **57**(1), 1984, 7-11.
- [76] Schreiber, H., D.; Kochanowski, B., K.; Schreiber, C., W.; Morgan, A., B.; Coolbaugh, A., B.; Dunlap, T., G. *J. Non-Cryst. Solids* **177**, 1994, 340-6.
- [77] Sasahira, A.; Yokokawa, T. *Electrochim. Acta* **29**(4), 1984, 533-40.
- [78] Sasahira, A.; Yokokawa, T. *Electrochim. Acta* **30**(4), 1985, 441-8.
- [79] Shibata, M.; Ookawa, M.; Yokokawa, T. *J. Non-Cryst. Solids* **190**, 1995, 226-32.
- [80] Tilquin, J.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P. *J. Non-Cryst. Solids* **211**, 1997, 95-104.
- [81] Tilquin, J.; Duveiller, P.; Glibert, J.; Claes, P. *J. Non-Cryst. Solids* **224**, 1998, 216-24.
- [82] Montel, C.; Rüssel, C.; Freude, E. *Glastech. Ber.* **61**(3), 1988, 59-63.
- [83] Rüssel, C.; Freude, E. *Glastech. Ber.* **63**(6), 1990, 149-53.
- [84] Kordon, T.; Rüssel, C.; Freude, E. *Glastech. Ber.* **63**(8), 1990, 213-8.
- [85] Zink, M.; Rüssel, C.; Müller-Simon, H.; Mergler, K. *Glastech. Ber.* **65**(2), 1992, 25-31.
- [86] Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **66**(4), 1993, 93-9.
- [87] Müller-Simon, H.; Mergler, K. *Glastech. Ber.* **68**(9), 1995, 273-7.
- [88] Pascova, R.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 1996, 237-46.
- [89] Claußen, O.; Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **69**(4), 1996, 95-100.
- [90] Claußen, O.; Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **70**(8), 1997, 231-7.
- [91] Claußen, O.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **209**, 1997, 292-8.
- [92] Claußen, O.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **215**, 1997, 68-74.
- [93] Claußen, O.; Rüssel, C. *Solid State Ionics* **105**, 1998, 289-96.
- [94] Gerlach, S.; Claußen, O.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **226**, 1998, 11-8.
- [95] Gerlach, S.; Claußen, O.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **238**, 1998, 75-82.
- [96] Gerlach, S.; Claußen, O.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **240**, 1998, 110-7.
- [97] Medlin, M.; Siemerth, K.; Schreiber, H. *J. Non-Cryst. Solids* **240**, 1998, 193-201.
- [98] Gerlach, S.; Claußen, O.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **248**, 1999, 92-8.
- [99] Claußen, O.; Rüssel, C. *J. Molec. Liquids* **83**, 1999, 295-302.
- [100] Matthai, A.; Ehrt, D.; Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **71**(7), 1998, 187-92.

- [101] Matthai, A.; Claußen, O.; Ehrh, D.; Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **71**(2), 1998, 29-34.
- [102] Rüssel, C.; Von Der Gonna, G. *J. Non-Cryst. Solids* **260**, 1999, 147-54.
- [103] Von Der Gonna, G.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **262**, 2000, 236-43.
- [104] Von Der Gonna, G.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **261**, 2000, 204-10.
- [105] De Strycker, J.; Gerlach, S.; Von Der Gonna, G.; Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **272**, 2000, 131-8.
- [106] Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **64**(5), 1991, 123-7.
- [107] Sundaram, S., K.; Freeman, C., J.; Lamar, D., A. *Ceramic Trans.* **78**, 1996, 311-25.
- [108] Fleischmann, B.; Mergler, K., W.; Barklage-Hilgefort, H. *Glastech. Ber.* **66**, 1993, 85-92.
- [109] Strzelbicka, B.; Bogacz, A. *Electrochim. Acta* **30**(7), 1985, 865-70.
- [110] Strzelbicka, B.; Bogacz, A. *Electrochim. Acta* **30**(6), 1985, 731-9.
- [111] Rieger, P., H. *Electrochemistry*, Prentice-Hall Int., London, 1987.
- [112] Bard, A., J.; Faulkner, L., R. *Electrochemical methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [113] Kissinger, P., T.; Heineman, W., R. *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- [114] Oldham, K., B.; Myland, J., C. *Fundamentals of electrochemical science*, Academic Press, New York, 1994.
- [115] Gosser, D., K. *Cyclic Voltammetry Simulation and Analysis of reaction mechanisms*, VCH, Weinheim, 1993.
- [116] Adams, R., N. *Electrochemistry at solid electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969.
- [117] Sevcik, A. *Collection Czech. Chem. Commun.* **13**, 1948, 349-56.
- [118] Randles, J., E., B. *Trans. Faraday Soc.* **44**, 1948, 327-38.
- [119] Maloy, J., T. *J. Chem. Educ.* **60**, 1983, 285-90.
- [120] Brett, C., M., A.; Brett, A., M., O. *Electrochemistry : principles, methods and applications*, Oxford University Press, Oxford-New York-Tokyo, 1993.
- [121] Newman, J., S. *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, New Jersey, 1991.
- [122] Crow, D., R. *Principles and applications of electrochemistry*, Blackie Academic & Professional, London, 1994.
- [123] Rüssel, C.; Sprachmann, G. *J. Non-Cryst. Solids* **127**, 1991, 197-206.
- [124] Leister, M.; Ehrh, D. *Glastech. Ber.* **72**, 1999, 153-60.
- [125] Tilquin, T., Y.; Herman, E.; Glibert, J. *Electrochim. Acta* **40**, 1995, 1933-8.

- [126] Yokozeki, M.; Moriyasu, T.; Yamashita, H.; Maekawa, T. *J. Non-Cryst. Solids* **202**, 1996, 241-7.
- [127] Claes, P.; Duveiller, P.; Tilquin, J., Y.; Glibert, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1996, 1479-83.
- [128] Tilquin, J., Y.; Glibert, J.; Claes, P. *J. Non-Cryst. Solids* **188**, 1995, 266-74.
- [129] Claußen, O.; Rüssel, C. *Phys. Chem. Glasses* **39**, 1998, 200-5.
- [130] Rüssel, C.; Freude, E. *Phys. Chem. Glasses* **30**(2), 1989, 62-8.
- [131] Freude, E.; Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **60**, 1987, 202-4.
- [132] Osteryoung, J., G.; O'Dea, J., J. *Square wave voltammetry*, in *Electroanalytical Chemistry*, vol. 14, ed. Bard, A., J., Marcel Dekker, New York-Basel, 1986, 209-308.
- [133] Krause, M., S.; Ramaley, L. *Anal. Chem.* **41**(11), 1969, 1365-9.
- [134] Barker, G., C. *Anal. Chim. Acta* **18**, 1958, 118-31.
- [135] Ramaley, L.; Krause, M., S. *Anal. Chem.* **41**(11), 1969, 1362-5.
- [136] Christie, J., H.; Turner, J., A.; Osteryoung, R., A. *Anal. Chem.* **49**(13), 1977, 1899-903.
- [137] Turner, J., A.; Christie, J., H.; Vukovic, M.; Osteryoung, R., A. *Anal. Chem.* **49**(13), 1977, 1904-8.
- [138] Osteryoung, J., G.; Osteryoung, R., A. *Anal. Chem.* **57**(1), 1985, 101A-10A.
- [139] Parry, E., P.; Osteryoung, R., A. *Anal. Chem.* **37**(13), 1965, 1634-7.
- [140] Osteryoung, J., G.; Hasebe, K. *Rev. Polarog. (Japan)* **22**, 1976, 1-25.
- [141] O'Dea, J., J.; Wikiel, K.; Osteryoung, J., G. *J. Phys. and Chem.* **94**, 1990, 3628-36.
- [142] Mirceski, V.; Lovric, M. *Electroanal.* **11**(13), 1999, 984-9.
- [143] Levich, V., G. *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, New York, 1962.
- [144] Cobb, E., C.; Saunders, O., A. *Proc. Roy. Soc.* **236**, 1956, 343-7.
- [145] Opekar, F.; Beran, P. *J. Electroanal. Chem.* **69**, 1976, 1-9.
- [146] Riddiford, A., C. *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **4**, 1966, 47-116.
- [147] White, R., E.; Bockris, J., O'M.; Conway, B., E.; Yeager, E.; eds. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 8, Plenum, New York, 1984.
- [148] Bockris, J., O'M.; Reddy, A., K., N. *Modern Electrochemistry*, vol. 2, Plenum, New York, 1973.
- [149] Dahmen, E., A., M., F. *Electroanalysis Theory and Applications in Aqueous and Non-aqueous Media and in Automated Chemical Control*, Elsevier, Amsterdam, 1986.
- [150] Serway, R., A. *Physics For Scientists & Engineers with Modern Physics*, Saunders College Publishing, Philadelphia, 1990.

- [151] Pallás-Areny, R.; Webster, J., G. *Sensors and signal conditioning*, John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [152] Wondergem-de Best, A., W., M *Redox behaviour and fining of molten glass*, Dissertation, TU-Eindhoven, Eindhoven, 1994.
- [153] Danner, G.; Rey, M. *Electrochim. Acta* **4**, 1961, 274-87.
- [154] Littlewood, R. *Electrochim. Acta* **3**, 1961, 270-8.
- [155] De Strycker, J. Elektrochemische studie van het gedrag van ijzerlegeringen in gesmolten email, Scriptie, RUG, Gent, 1998.
- [156] ASTM Committee E20, Manual on the use of Thermocouples in temperature measurement, ASTM, 1993.
- [157] Janz, G., J.; Seagusa, F. *Electrochim. Acta* **7**, 1962, 393-8.
- [158] Flood, H.; Förland, T.; Motzfeldt, K. *Acta Chem. Scand.* **6**, 1952, 257-69.
- [159] Baucke, F., G., K. *Glastech. Ber.* **56K**, 1983, 307-12.
- [160] Baucke, F., G., K.; Mücke, K. *J. Non-Cryst. Solids* **84**, 1986, 174-82.
- [161] Gellings, P., J.; Bouwmeester, H., J., M. *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC, Boca Raton-New York, 1997.
- [162] Degn, H.; Balslev, I.; Brook, R. *Measurement of oxygen*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [163] Tran, T.; Brungs, M., D. *Phys. Chem. Glasses* **21**(4), 1980, 133-40.
- [164] Frey, T.; Schaeffer, H., A.; Baucke, F., G., K. *Glastech. Ber.* **53**(5), 1980, 116-23.
- [165] Baucke, F., G., K. *Glastech. Ber.* **61**, 1988, 87-90.
- [166] Baucke, F., G., K. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **356**, 1996, 209-14.
- [167] Schaeffer, H., A.; Frey, Th.; Löh, I.; Baucke, F., G., K. *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 1982, 179-89.
- [168] Ives, D., J., G. *Oxide, oxygen and sulfide electrodes*, in Reference Electrodes Theory and Practice, ed. Ives, D., J., G.; Janz, G., J., Academic Press, New York, 1961, 322-92.
- [169] Baucke, F., G., K.; Pfeiffer, Th.; Biedenbender, S.; Röth, G.; Werner, R.-D. *Verwendung einer Metall/Metalloxid-electrode*, German Patent 4 324 922, 1995.
- [170] Fischer, W., A.; Janke, D. *Metallurgische Elektrochemie*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1975.
- [171] Goto, K., S. *Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices*, Material science Monographs, vol. 45, Elsevier, Amsterdam, 1988.

- [172] Claußen, O. *Square wave voltammetrie zur Bestimmung polyvalenter Ionen in Glasschmelzen*, dissertation, Friedrich-Schiller Universität, Jena, 1996.
- [173] Stahlberg, B.; Mosel, B., D.; Müller-Warmuth, W.; Baucke, F., G., K. *Glastech. Ber.* **61**, 1988, 335-40.
- [174] Tran, T.; Brungs, M., D. *Phys. Chem. Glasses* **21**(5), 1980, 178-83.
- [175] Lenhart, A.; Schaeffer, H., A. *Glastech. Ber.* **58**(6), 1985, 139-47.
- [176] Miura, Y.; Takahashi, K. *J. Non-Cryst. Solids* **38-39**, 1980, 347-52.
- [177] Vanmoortel, I. Elektrochemische studie van de corrosie van molybdeen, tindioxide, ijzer en metaallegeringen in gesmolten email, Scriptie, RUG, Gent, 1999.
- [178] Vanmoortel, I.; De Strycker, J.; Westbroek, P.; Temmerman, E. *Glass Technol.* **41**(5), 2000, 156-60.
- [179] Merker, L. *Glastech. Ber.* **32**, 1959, 501-3.
- [180] Taveirne, W. Eenhedenstelsels en groothedenvergelijkingen : overgang naar het SI, Pudoc, Den Haag-Wageningen, 1990.
- [181] Claes, P.; Tilquin, J., Y.; Glibert, J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **97**(11-12), 1988, 1101-12.
- [182] Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **66**(3), 1993, 68-75.
- [183] Takahashi, K.; Miura, Y. *J. Non-Cryst. Solids* **95-96**, 1987, 119-30.
- [184] Takahashi, K.; Miura, Y. *Glastech. Ber.* **56K**(2), 1983, 928-33.
- [185] Takahashi, K.; Miura, Y. *J. Non-Cryst. Solids* **80**, 1986, 11-9.
- [186] Freude, E.; Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **63**(7), 1990, 193-7.
- [187] Maric, M.; Brungs, M.; Skylas-Kazacos, M. *Phys. Chem. Glasses* **30**(1), 1989, 5-11.
- [188] Maric, M.; Brungs, M.; Skylas-Kazacos, M. *J. Non-Cryst. Solids* **105**, 1988, 7-16.
- [189] Goldman, D., S. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**, 1983, 205-9.
- [190] Bamford, C., R. *Colour Generation and Control in Glass*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [191] Karlsson, K., H. *Glastech. Ber.* **62**(3), 1989, 110-1.
- [192] Tomandl, G. *Mössbauer effect in glasses*, in : Glass Science and Technology Advances in structural analysis, ed. Uhlmann, D., R.; Kreidl, N., J., vol. 4B, Academic Press, New York, 1990, 273-312.
- [193] Greaves, G., N. *X-ray absorption spectroscopy*, in : Glass Science and Technology Advances in structural analysis, ed. Uhlmann, D., R.; Kreidl, N., J., vol. 4B, Academic Press, New York, 1990, 1-76.
- [194] Sands, R., H. *Phys. Rev.* **99**, 1955, 1222-47.

- [195] Griscom, D., L. *Electron spin resonance*, in : Glass Science and Technology Advances in structural analysis, ed. Uhlmann, D., R.; Kreidl, N., J., vol. 4B, Academic Press, New York, 1990, 151-252.
- [196] Goldman, D., S.; Gupta, P., K. *J. Am. Ceram. Soc.* **66**(3), 1983, 188-90.
- [197] Goldman, D., S.; Berg, J., I. *J. Non-Cryst. Solids* **38-39**, 1980, 183-88.
- [198] Paul, A. *J. Non-Cryst. Solids* **71**, 1985, 269-78.
- [199] Waychunas, G., A.; Brown, G., E.; Jackson, W., E. et al. *Physica B* **158**, 1989, 67-8.
- [200] Rüssel, C.; Kohl, R.; Schaeffer, H., A. *Glastech. Ber.* **61**(8), 1988, 209-13.
- [201] Bamford, C., R. *Phys. Chem. Glasses* **2**, 1961, 163-8.
- [202] Bamford, C., R. *Phys. Chem. Glasses* **3**, 1962, 189-202.
- [203] Turner, W., H.; Turner, J., A. *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 1972, 201-8.
- [204] Kawazoe, K.; Hosono, H.; Kanazawa, T. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **86**, 1978, 567-71.
- [205] Sakka, S.; Nishiyuki, T. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **88**, 1980, 151-6.
- [206] Semkow, K., W.; Rizzo, R., A.; Haskon, L., A.; Lindstrom, D., J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1982, 1878-83.
- [207] Xu, Q.; Maekawa, T.; Kawamura, K.; Yokokawa, T. *Phys. Chem. Glasses* **31**, 1990, 151-60.
- [208] Bach, H.; Krause, D. *Analysis of the Composition and Structure of Glass and Glass Ceramics*, Springer, Berlin-Heidelberg, 1999.
- [209] Noel, M.; Vasu, K., I. *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect publications, London, 1990.
- [210] Takahashi, K.; Miura, Y. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **89**, 1981, 107-11.
- [211] Hughes, S.; Johnson, D., C. *Anal. Chim. Acta* **132**, 1981, 11-8.
- [212] Bates, T., *Ligand field theory and absorption spectra of transition metal ions in glasses*, in : Modern aspects of the vitreous state, vol. 2, Butterworths, London, 1962, 195-54.
- [213] Lee, J-H.; Brückner, R. *Glastech. Ber.* **59**(9), 1986, 233-51.
- [214] Dietzel, A.; Coenen, M. *Glastech. Ber.* **34**, 1961, 49-56.
- [215] Rüssel, C. *J. Non-Cryst. Solids* **119**, 1990, 303-9.
- [216] Hori, et al. *Biochemistry* **21**, 1982, 1431-6.
- [217] Lexa, D.; Saveant, J.M.; Zichler, J. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1980, 2654-63
- [218] Vilakazi, S; Nyokong, T. *Electrochim. Acta* **46**, 2000, 453-61.
- [219] Vilakazi, S; Nyokong, T. *Polyhedron* **19**, 2000, 229-34.

- [220] Vasudevan, P.; Phougat, N.; Shukla, A. K. *Appl. org. metall. chem.* **10**, 1996, 591-604.
- [221] Maree, S.; Nyokong, T. *J. Electroanal. Chem.* **492**, 2000, 120-7.
- [222] Tse, Y. H.; Janda, P.; Lever, A. B. P. *Anal. Chem.* **66**, 1994, 384-90.
- [223] Nölle, G. *Glastech. Ber.* **71**(1), 1998, 1-5.
- [224] Müller-Simon, H. *Glastech. Ber.* **70**(12), 1997, 389-91.
- [225] Müller-Simon, H. *Glastech. Ber.* **69**(12), 1997, 387-95.
- [226] Müller-Simon, H. *Glastech. Ber.* **67**(6), 1994, 297-303.
- [227] Rüssel, C. *Glastech. Ber.* **63K**, 1990, 197-211.

Appendix I

Samenstelling in massa% van emails voor specifieke doeleinden

Soort email	SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ O Na ₂ O	CaO	BaO	TiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	NiO CoO	ZnO	F
Grondemail												
hard	45-55	8-14	15-18	5-10	-	-	-	3-5	0-2	1-2	-	1-2
zacht	35-45	14-20	16-22	5-10	1-5	-	-	0-5	0-2	1-3	-	1-5
zuurbestendig	50-60	8-10	15-18	0-3	0-3	1-5	-	0-1	0-1	2-3	-	1-2
loogbestendig	40-45	8-10	15-18	1-5	1-5	-	5-10	3-5	-	2-3	1-5	1-2
transparant +zuurbestendig	45-55	5-10	15-18	0-3	0-3	5-10	-	0-1	-	-	-	1-2
transparant +chem. apparaten + zuurbestendig	60-66	1-5	15-22	3-8	-	5-10	0-5	1-3	-	0-5	-	1-2
Boortitaatwit	35-45	14-20	15-18	-	-	16-22	-	0-5	1-4	-	-	1-4
Zirkoonwit												
voor staalplaat	25-35	15-25	15-20	5-10	5-10	-	12-15	8-15	-	-	-	3-6
voor gietijzer	20-30	20-30	15-20	5-10	-	-	12-15	10-25	-	-	2-12	5-8

Appendix II

Voorbehandeling van enkele emailleerprocédés.

Procédés :

2c/2f = two coat two fire

DWE = direct wit emailleren

2c/1f = two coat/one fire

DDE = direct donker emailleren

Deelstappen	Temperatuur °C	Tijd min			
		2c/2f	DWE	2c/1f	DDE
ontvetten	70-95	6	6	6	6
ontvetten	70-95	6	6	6	6
warm spoelen	60	3	3	3	3
ontvetten	70-95	6	6	-	-
warm spoelen	60	3	3	-	-
koud spoelen	-	3	3	3	3
beitsen	50-70	6	5	-	-
koud spoelen	-	3	3	-	-
koud spoelen	-	3	3	-	-
ontvetten	70-95	3	6	-	-
warm spoelen	60	3	3	-	-
koud spoelen	-	3	3	-	-
DWE beitsen	65-75	-	8	-	-
koud spoelen	-	-	3	-	-
vernikkelen	70	-	8	-	-
koud spoelen	-	-	1	-	-
koud spoelen	-	-	3	-	-
neutraliseren	60-80	4	4	4	4
drogen	130	6	6	6	6